

**Polarisierbare Wasserstoffbrücken
und Solvatstruktur in wäßrigen
Säurelösungen**

Martin Leuchs

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549006_0010

Polarisierbare Wasserstoffbrücken
und Solvatstruktur in wäßrigen
Säurelösungen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades für
den Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München



vorgelegt von
Martin Leuchs
München 1977

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Zundel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Januar 1978



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1974 bis November 1977 am Institut für physikalische Chemie der Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Georg Zundel , der das Thema dieser Arbeit anregte, gilt mein besonderer Dank für Diskussionen und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Weiter danke ich Herrn Röhrich für die zügige Beschaffung der Chemikalien und den Herren Reim und Rupp für die Durchführung der mechanischen Arbeiten.

Meinen Institutskollegen sei an dieser Stelle für viele anregende Diskussionen ebenfalls Dank gesagt.

Die Arbeit wurde teilweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Inhalt

	Seite
I.	Einleitung
II.	Experimentelles
II.1	Der Spektrograph
II.2	Die Küvette
II.3	Die Extinktionsmessung
II.4	Die Messung des Kontinuums
II.5	Bandenintensitäten
II.6	Die Chemikalien
II.7	Fehlerbetrachtung
III.	Protonen und Wasser
III.1	Protonen in Säurehydratkristallen
III.2	Protonen in wäßrigen Lösungen
III.3	Theoretische Ergebnisse und Modellrechnungen zu H_5O_2^+
III.3.1	Rechnungen
III.3.2	Vergleich mit der Messung
III.3.3	Eigenschaften der H_5O_2^+ -Gruppierung und des Kontinuums
III.3.4	Weitere polarisierbare Brücken
IV.	Infrarotspektren und Kontinuum wäßriger Säurelösungen
IV.1	Allgemeine Vorbemerkungen
IV.2	Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse
IV.3	Ergebnisse von in Lösung praktisch vollständig dissoziierten Säuren
IV.3.1	Säuren, die bis zu praktisch wasserfreien Konzentrationen gemessen wurden
IV.3.1.1	Die Perchlorsäure
IV.3.1.2	Die Trifluormethansulfonsäure
IV.3.1.3	Die Schwefelsäure
IV.3.1.4	Die Selensäure
IV.3.1.5	Die Benzolsulfonsäure
IV.3.1.6	Die Salpetersäure
IV.3.2	Weitere, in Lösung praktisch vollständig dissoziierte Säuren

	Seite
IV.3.2.1 Die Spektren	80
IV.3.2.2 Das Kontinuum	83
IV.3.2.3 Die Wasserbanden	85
IV.3.3 Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse	93
IV.3.3.1 Die Akzeptorstärke der Anionen in den Säure-Wasser-Brücken	93
IV.3.3.2 Die Akzeptorstärke der Anionen in den Anion-Wasser-Anlagerungen	94
IV.3.3.3 Vergleich mit der aus anderen Meßmethoden gewonnenen Akzeptorstärke	96
IV.4 Ergebnisse von in Lösung nur teilweise oder nicht dissoziierten Säuren	101
IV.4.1 Die Trifluoressigsäure	102
IV.4.2 Die Chromsäure	107
IV.4.3 Die Jodsäure	111
IV.4.4 Das Natriumhydrogensulfat	114
IV.4.5 Das Natriumhydrogenselenat	117
IV.4.6 Phosphorsäure, phosphorige und unterphosphorige Säure	120
IV.4.7 Die Arsensäure	130
IV.4.8 Die selenige Säure	132
IV.4.9 Die Difluoressigsäure	135
IV.4.10 Die Ameisensäure, die Monojod- und die Monochloressigsäure	140
IV.4.11 Zusammenfassung	145
V. Deuterierte Säuren	149
V.1 Die Spektren	149
V.2 Das Kontinuum	152
V.3 Theoretische Berechnungen	155
VI. Zusammenfassung	158
VI.1 Die verschiedenen Brücken und ihre Potentiale	158
VI.1.1 Säure-Säure-Brücken	158
VI.1.2 $H_2O_2^+$ -Brücken	158
VI.1.3 Säure-Wasser-Brücken	160

	Seite
VI.2 Die Wasserbanden	160
VI.2.1 Wassermoleküle im F_5O_2^+	161
VI.2.2 Wassermoleküle in Säure-Wasser-Brücken	161
VI.2.3 Nicht an Brücken beteiligte Wassermoleküle	163
VI.3 Die Deuterierung	163
Literatur	165

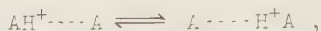
I. Einleitung

Bei der Untersuchung von wässrigen Säurelösungen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wurde 1933 von Suhrmann und Breyer (1) im Oberschwingungsbereich und 1961 von Ackermann (2) im Grundschiebungsbereich eine intensive kontinuierliche Absorption beobachtet. In ähnlicher Stärke liegt sie auch bei Laugen vor. Bei den jeweiligen Salzen wurde keine vergleichbare Anhebung des Untergrundes im Spektrum beobachtet; daher wurde dieser Effekt auf die Sonderstellung des Protons bzw. des OH^- -Ions in wässrigen Lösungen zurückgeführt.

Falk und Giguère (3) erklärten ihre Spektren verschiedener Säurelösungen mit der Annahme, daß das Proton in wässriger Lösung als H_3O^+ -Ion vorliegt. Bandenähnliche Strukturen in der kontinuierlichen Absorption bei 2900, 1750 und 1200 cm^{-1} wurden diesem pyramidenförmigen Ion zugeordnet. Schon Ackermann (2) weist darauf hin, daß die Ähnlichkeit dieser Banden in den Spektren von Säuren und Laugen mit dieser Erklärung nicht in Einklang sein kann.

Bei ihren infrarotspektroskopischen Untersuchungen von Polystyrolsulfonsäurefilmen konnten Zundel und Metzger (4) zeigen, daß die kontinuierliche Absorption auf die Bildung von H_5O_2^+ -Brücken zurückzuführen ist. Das Proton fluktuiert dabei zwischen den Sauerstoffatomen zweier Wassermoleküle. In vielen weiteren Systemen, in denen ein Proton in einer Brücke zwischen einem Akzeptor und einem Donator fluktuiert, wurde in der Folge ebenfalls kontinuierliche Absorption beobachtet (5,6,7). Es handelt sich hierbei nicht aus-

schließlich um symmetrische Brücken der Form



sondern auch um Brücken, bei denen der Donor und der Akzeptor verschieden sind. Maßgeblich für die kontinuierliche Absorption ist lediglich die Natur des Potentials, in dem das Brückenproton sich befindet. Es wurde weiter gezeigt, daß die Ursache der Kontinua in den IR-Spektren der Säure- und Laugenlösungen die leichte Polarisierbarkeit der $H_5O_2^+$ - bzw. der $H_3O_2^-$ -Brücken ist (8,9). Die leichte Polarisierbarkeit hängt eng mit der Gestalt des Brückenpotentials für das Proton zusammen.

In dieser Arbeit sollen nach der Erörterung des experimentellen Vorgehens (Kap. II) zunächst die theoretischen Ergebnisse und Vorstellungen von Brücken dieser Art, insbesondere von Protonen in wässrigen Lösungen diskutiert werden (Kap. III). Anschließend werden die Messungen der verschiedenen Säuren beschrieben und interpretiert (Kap. IV). Das Verhalten der kontinuierlichen Absorption bei Deuterierung wird im dann folgenden Kapitel V untersucht.

II. Experimentelles

II.1 Der Spektrograph

Die Infrarotspektren wurden mit dem Doppelstrahl-Gitterspektrophotometer, Modell 325, der Firma Perkin-Elmer gemessen. Es ist mit einer TGS-Zelle als Wärmefühler und einer CO_2 und H_2O absorbierenden Luftspülung ausgestattet. Im Gerät wird durch eine mechanische Blende Intensitätsgleich-

heit von Substanz- und Probenstrahl eingestellt; die direkt gemessene Größe ist dann I/I_0 , wobei I_0 die Intensität des Referenzstrahls und I die Intensität des durch die Probe gelaufenen Strahls ist. Die Spektren wurden mit der folgenden Geräteeinstellung aufgenommen:

Spaltprogramm : 6,5

Verstärkung : 2,5

Zeitkonstante : 2

Geschwindigkeit : 1 - 3

Ferner wurde die unterschiedliche thermische Emission des Substanz- und Vergleichsstrahlengangs durch gekreuzte Chopper kompensiert (10). Die Meßtemperatur betrug bis auf wenige bezeichnete Ausnahmen 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

II.2 Die Küvette

Wegen der starken Absorption von wässrigen Lösungen im Infraroten ist es nötig, für die Substanz eine Schichtdicke von etwa 10μ zu haben. Weiter ist es notwendig, ein säure- und wasserfestes Material für die Küvettenfenster zu benutzen, das für infrarotes Licht weitgehend durchlässig ist. Silicium hat sich bei den bisherigen Messungen gut bewährt. Der hohe Brechungsindex dieses Materials ($n=3,42$ bei 1000 cm^{-1}) führt bei planparalleler Anordnung der Grenzflächen durch Mehrfachreflexion zu Interferenzen. Diese Interferenzen verschwinden, wenn die Grenzflächen so angeordnet sind, daß für die Substanz ein keilförmiger Probenraum entsteht. Hawranek et al. (11) haben für einen

festen Brechungsindex des Küvettenfensters das Verhalten der Transmission in Abhängigkeit vom Konvergenzwinkel der Strahlen, von der Oberflächenrauheit und vom Keilwinkel des Probenraumes untersucht. Qualitativ zeigt sich in ihrer Arbeit, daß die Interferenzen beim Übergang von planparallelen Grenzflächen zu schwach geneigten schwächer werden. Die wenigen IR-Banden, die Silizium im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 450 cm^{-1} hat (Abb. 2.1), werden durch gleichdicke Siliziumscheiben im Vergleichsstrahlengang kompensiert. In Abb. 2.1 ist die Nulllinie der benutzten Küvette gezeigt. Man sieht, daß die in das eine Fenster polierte keilförmige Vertiefung Interferenzerscheinungen verhindert und daß die Banden des Siliziumspektrums durch die Vergleichsküvette völlig kompensiert werden.

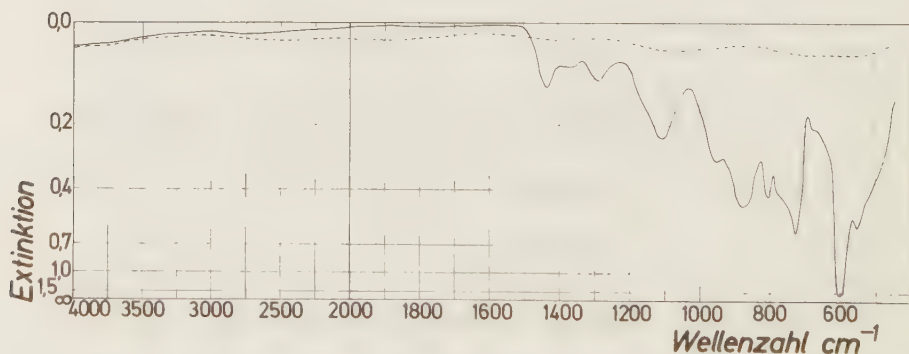


Abb. 2.1 : Siliziumspektrum ——— und Nulllinie der Küvette -----.

Die effektive Schichtdicke der Küvette wurde mit Hilfe der geeichten Intensität der 1958 cm^{-1} -Bande des Benzols

bestimmt. Die Eichung dieser Bande wurde in früheren Messungen durchgeführt (12). In einer Küvette mit variabler Schichtdicke wurde dabei die Extinktion dieser Bande gemessen und gegen die Schichtdickenänderungen aufgetragen. Die Steigung der gemessenen Geraden ergab den gesuchten Eichfaktor. Für die in dieser Arbeit benutzte Küvette ergab sich mit Hilfe dieses Eichfaktors die effektive Schichtdicke zu $9,5\mu$.

II.3 Die Extinktionsmessung

Als Extinktion E wird in dieser Arbeit der negative dekadische Logarithmus der Transmission I/I_0 bezeichnet, wobei I_0 die einfallende und I die durchgelassene Strahlungsintensität ist.

$$E = -\lg(I/I_0) = \lg(I_0/I) \quad (2.1)$$

Für planparallele Schichten gilt das Absorptionsgesetz von Lambert-Beer

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (2.2)$$

Dabei bedeutet d die Schichtdicke, c die Konzentration der absorbierenden Substanz (in g/cm^3 oder Mol/l) und ϵ ist der wellenzahl- und substanzabhängige spezifische Extinktionskoeffizient. Für einen keilförmigen Probenraum (Abb. 2.2) ergibt die Integration über die verschiedenen Schichtdicken des Keils eine andere Abhängigkeit der gemessenen Extinktion $E_g = \lg(I_0/I)$ von den Parametern ϵ , c und $d = (x_1 + x_0)/2$, nämlich

$$E_g = \epsilon \cdot c \cdot d - \lg\left\{\sinh(\epsilon c(x_1 - x_0)/2) / \epsilon c(x_1 - x_0)/2\right\} \quad (2.3)$$

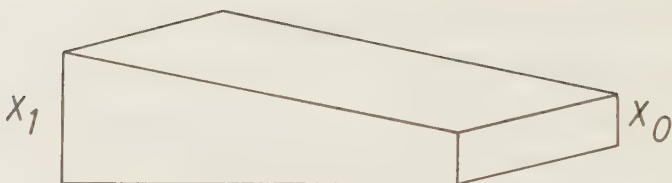


Abb. 2.2 : Probenraum der Küvette (schematisch)

Der Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration ist also anders als bei planparallelen Schichten nicht mehr linear, sondern wird durch den zweiten Summanden verkleinert, der mit kleiner werdendem Argument verschwindet. Das bedeutet, daß für genügend kleine Konzentrationen c , Extinktionskoeffizienten ϵ oder $(x_1 - x_0)$ -Differenzen die gemessene Extinktion E_g des Keils mit der einer planparallelen Küvette gleicher effektiver Schichtdicke übereinstimmt und sich so verhält wie der erste Summand in Gleichung (2.3).

Dies wird bestätigt durch die Messung einer Konzentrationsreihe von Cyclohexan in Tetrachlorkohlenstoff. In Abb. 2.3 ist die gemessene Extinktion E_g der Cyclohexanbande bei 2928 cm^{-1} gegen die Cyclohexandichte $D_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ aufgetragen (Tetrachlorkohlenstoff hat in diesem Wellenzahlenbereich keine störenden Banden.). Die eingezeichnete Kurve entspricht dem least-square-fit von Gleichung 2.3 an die gemessenen Werte; variiert wurden dabei nur die beiden unabhängigen Parameter ϵd und $\epsilon(x_1 - x_0)$. Die ausgezogene Gerade zeigt den Verlauf der Extinktion einer planparallelen Schicht gleicher effektiver Dicke. So kann jedem gemessenen Extinktionswert E_g die Extinktion E zugeordnet werden, die

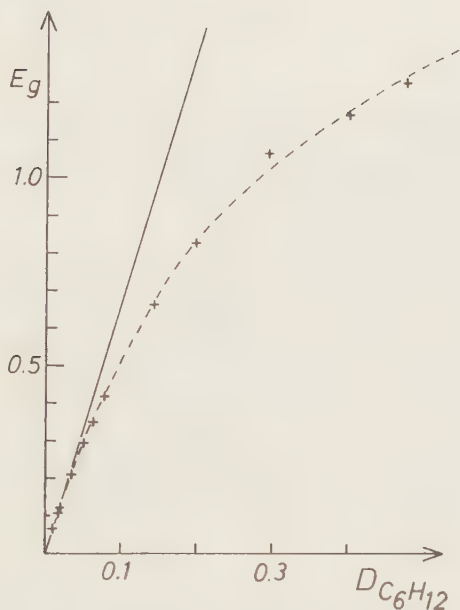
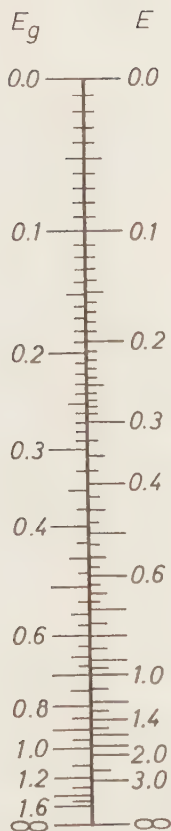


Abb. 2.3 : Extinktion der Cyclohexanbande bei 2928 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Dichte des Cyclohexans --- und Tangente im Nullpunkt —.

Abb. 2.4 : Skalen der gemessenen E_g und der korrigierten Extinktionswerte E



eine planparallele Kuvette gleicher Schichtdicke zeigen würde. Erst mit den Werten E dieser Extinktionsskala werden Konzentration und Extinktionswerte proportionale Größen. Es entsteht die in Abb. 2.4 gezeigte korrigierte Extinktions-

skala.

Beim quantitativen Vergleich von Extinktionswerten aus Messungen mit verschiedenen Küvetten ist es wichtig, die Steigung der Tangente im Nullpunkt (Abb. 2.3) genau zu kennen. Sie ist gleich dem Parameter a der least-square-fit-Rechnungen. Diese wurden mit Hilfe eines Computer-Programmes durchgeführt. Es zeigte sich, daß so die Steigungen bei vier verschiedenen Küvetten im gleichen Verhältnis zueinander standen wie die jeweiligen mittleren Schichtdicken. Nur bei hohen Extinktionswerten über 1,0 hinaus können die so ermittelten Extinktionen der verschiedenen Küvetten voneinander eine bis zu 10% abweichende Größe haben.

II.4 Die Messung des Kontinuums

Als quantitatives Maß für die kontinuierliche Extinktion wurde meist die Extinktion zwischen 1900 und 2000 cm^{-1} genommen. Wenn in diesem Bereich Banden und Bandenausläufer die Extinktion verändern, ist dies diskutiert. Eine bloße Messung der Extinktionswerte zwischen 1900 und 2000 cm^{-1} ergibt allerdings noch nicht die kontinuierliche Extinktion, denn das reine Wasser absorbiert dort schon merklich und liegt in den einzelnen Lösungen immer in unterschiedlicher Konzentration vor. Aus den Extinktionswerten E wurde daher die Extinktion E_K des Kontinuums durch die folgende Korrektur erhalten.

$$E_K = E - (M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}^0) E^{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.4)$$

Dabei ist $M_{\text{H}_2\text{O}}$ die Zahl der Mole Wasser in der betrachteten

Lösung, $M_{\text{H}_2\text{O}}^0$ die Zahl der Mole Wasser in reinem Wasser und $E_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ die Extinktion des reinen Wassers zwischen 1900 und 2000 cm^{-1} . Mit E_K hat man dann den Extinktionswert, der auf die kontinuierliche Absorption zurückzuführen ist.

II.5 Bandenintensitäten

Zur Bestimmung der Konzentration einzelner Moleküle und Ionen in den Lösungen wurde die Extinktion charakteristischer Banden gemessen. Zur Intensitätsbestimmung von Banden, die sich überlappten, wurde ein Bandenfitprogramm eingesetzt. Es wurde von der Firma Perkin-Elmer übernommen und geht auf ein Programm von Jones et al. (13) zurück. In ihm werden die Banden durch die Summe von einem Gauß- und einem Lorentz-Profil angenähert

$$\ln(I_0/I) = x_1 \exp(-x_3^2 \cdot [x_2 - \nu]^2) + x_5 (1 + x_4^2 [x_2 - \nu]^2)^{-1} \quad (2.5)$$

+ β

Dabei sind x_1 und x_5 die Amplituden, x_3 und x_4 die entsprechenden Bandenbreitenparameter; x_2 ist die Lage der Bande und β eine additive Konstante. Diese Parameter werden in einem least-square-fit optimiert.

Es ist natürlich eine Annahme, daß Bandenintensität und Konzentration linear zusammenhängen. Bei Banden von entarteten Schwingungen, deren Intensität empfindlicher von der Wechselwirkung der schwingenden Gruppierung mit der Umgebung abhängt, führt eine solche Annahme zu fehlerhaften Ergebnissen. In den Fällen, in denen in dieser Arbeit beide Größen unabhängig voneinander kontrolliert werden

Substance	A	B	C	D	E	F
HJ (c)		-11	-9,5			-9,5
HIO ₄ (a)		-8			-1,58	-7,3
HCl (a)		-9	-7			-6,1
H ₂ SO ₄ (a)		-3				-3
H ₂ SeO ₄ (a)*		-3	-0,48	0,2		
HNO ₃ (a)		-1,64	-1,34		-1,38	-1,44
C ₆ H ₅ SO ₃ H (a)*	1,7	1,5				
C ₆ H ₇ SO ₃ H (a)	1,9	1,7				
H ₂ CrO ₄ (c)	0,74	-1	0,75		-0,55	-0,09
CF ₃ COOH (a)		0,23			0,50	~0,8 ⁺⁺⁺
HCO ₂ (c)	1,77	1,77		1,7 ^o	0,81	1,11
H ₃ PO ₂ (a)		1,1	1,07	0,99		1,23
2F ₂ HCOOH (b)*					1,34	1,07
HSO ₄ ⁻ (a)	1,22	2,0	1,00	1,94	1,91	1,00
HSeO ₄ ⁻ (a)	1,92	2	1,05	2,05	-1,05	2,05
H ₃ PO ₃ (a)	2,0	1,8	2,0	2,15		2,0
						1,29

H_2PO_4 (a)	1,64	2,1	2,13	2,15	2,12	2,1	2,1
H_2AsO_4 (a)	2,25	2,3	2,25	2,22	2,25	2,22	2,2
H_2SeO_3 (c)	2,46				2,27	2,21	2,1
C_2H_2COOH (a)*		3,16			3,17		
C_2H_2COOH (a)*	2,25	2,35	2,22		2,26		
$COOH$ (a)		3,75				3,75	3,75

Tab. 2.1: In dieser Arbeit untersuchte Säuren und ihre pK_a -Werte.

Bezugsquellen: Herck (a), Fluka (b), Riedel-de-lin (c); die mit * markierten Säuren hatten den Reinheitsgrad 'zur Synthese' alle übrigen 'p. a.'.

Literatur:

A: Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast ed., 40. Aufl., The Amer. Rubber Co. (1968); B: A. Albert, E.P. Serjeant, Ionization Constants of Acids and Bases, Wiley, New York 1962; C: D'Ans-Lax, Taschenbuch, 3. Aufl., Springer, Heidelberg 1964; D: H. M. Rauen, Biochem. Taschenbuch, 2. Teil, 2. Aufl., Springer, Heidelberg 1964; E: Handbook of Proton Ionization Heats, J.J. Christensen et al. ed., Wiley, New York 1976;

F: Stability Constants, Special Publication No. 17, The Chem. Soc., London 1964

†: E.Grunwald, J. F. Haley, J. Phys. Chem. 72, 1944 (1968); ††: G. C. Hood et al., *ibid.*, 73, 2229 (1955); †††: A.K. Covington et al., *ibid.*, 74, 3773 (1970).

keine pK_a -Werte wurden gefunden von: CF_3SO_3H (a)*, HBF_4 (c)*, $HAuCl_4$ (a)*, H_2PtCl_6 (b) und H_2PtCl_6 (c).

konnten (bei der Eichung von Bandenintensitäten), war der lineare Zusammenhang jedoch immer gut erfüllt.

II.6 Die Chemikalien

Reinheitsgrade und Bezugsquelle der gemessenen Säuren sowie ihre pK_a -Werte (soweit sie in der Literatur gefunden werden konnten) sind in Tab. 2.1 angegeben. Die wässrigen Lösungen der Säuren H_3PO_2 und H_3PO_3 wurden durch Trocknen über P_2O_5 weiter konzentriert. Die wasserfreie Perchlor- und Deuteroperchlorsäure wurde durch Vakuumdestillation (ca 40 mm Hg, mit $CaCl_2$ getrennte Wasserstrahlpumpe) aus 70%iger Perchlorsäure und 97%iger Schwefelsäure im Volumenverhältnis 1:2,5 bei etwa 55 °C gewonnen. Da die Säure in wenigen Tagen zerfällt, wurden die Spektren unmittelbar im Anschluß an die Destillation aufgenommen. Die deuterierte Difluoressigsäure wurde durch zweimaliges Verdünnen mit D_2O und anschließendes Trocknen über P_2O_5 hergestellt.

II.7 Fehlerbetrachtungen

Bei der Bestimmung der Konzentration der Lösungen gibt es Fehlerquellen

- (i) beim Einwiegen der Bestandteile (Die Konzentrationen wurden durch Verdünnung mit Wasser verändert.),
- (ii) bei der Auswertung der Bandenintensitäten und
- (iii) bei der Titration der Säuren.

Zu (i) : Die Genauigkeit der Waage war bei den gemessenen Gewichten und Gewichts differenzen hinreichend, um den Fehler unter 1% zu halten; in der Regel

bei etwa 0,1%.

Zu (ii): Die Genauigkeit, mit der aus Bandenintensitäten Konzentrationen bestimmt werden können, ist für Fitprogramme von Vandeginste und Galan (14) systematisch untersucht worden. Die Autoren geben auch für günstige Fälle, in denen die Zahl der Banden bekannt und ihre mathematische Beschreibung korrekt ist, einen Fehler von 5% an.

Zu (iii): Bei der Titration der Säuren wurde 0,1 normale Natronlauge verwandt; ihre Reinheit wurde von Zeit zu Zeit durch Titration mit 0,1 normaler HCl-Lösung überprüft. Die Meßgenauigkeit ist durch die Tropfengröße der Bürette bestimmt. Eine Abschätzung zeigte, daß die Konzentrationsangaben höchstens mit einem Fehler von 1% behaftet sind. Etwas höher ist der Fehler in den Konzentrationsangaben stark hygroskopischer, nahezu wasserfreier Säuren. Um diese Fehlerquelle möglichst auszuschalten, wurden Gefäße und die Küvette in solchen Fällen nur im gereinigten Stickstoffstrom geöffnet.

Insgesamt läßt sich sagen, daß die Konzentrationsangaben bei der Bestimmung aus Bandenintensitäten mit einem Fehler von etwa 5 - 10 % und bei der Bestimmung mit der Waage und durch Titration von etwa 1% behaftet sind.

Die Genauigkeit der Extinktionswerte wird bestimmt durch folgende Einflüsse:

- (i) Die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke,
- (ii) die Ablesegenauigkeit auf der Skala,
- (iii) die Genauigkeit der Korrektur der gemessenen Extinktionswerte E_g , die zu den Extinktionswerten E (Abb. 2.4) führt.

Zu (i) : Der Schichtdickenfehler innerhalb einer Meßreihe

lag bei wiederholten Schichtdickenmessungen bei etwa 1 - 2%.

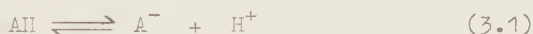
Zu (ii): Die Extinktionswerte E_{e} konnten bei Werten unter 0,3 auf 1 - 2% genau, bei höheren über 1,5 auf etwa 5% genau abgelesen werden.

Zu (iii): Die Korrektur der gemessenen Werte E_{e} hängt von der Genauigkeit ab, mit der die Steigung der Geraden in Abb. 2.3 bestimmt wurde. Die Fitrechnungen zeigten, daß der entsprechende Parameter recht empfindlich auf Änderungen der im Fit berücksichtigten Punktezahle reagierte. Die Schwankungen lagen bei den verschiedenen Küvetten zwischen 1 und 5%. Bei Extinktionswerten über 1,0 zeigten verschiedene Küvetten sogar Schwankungen von 10%. Die Ursache hierfür ist wohl in der unzureichenden Beschreibung des Extinktionsverhaltens durch die Gleichung 2.3 zu suchen. Sämtliche Messungen wurden deshalb mit einer einzigen Küvette durchgeführt; untereinander sind deshalb alle Messungen miteinander vergleichbar.

Insgesamt kann man davon ausgehen, daß die Extinktionswerte E und E_K unterhalb von 1,0 einen Fehler von höchstens 5% haben; die größeren sind auf etwa 5 - 10% genau.

III. Protonen und Wasser

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist die Eigenschaft der kontinuierlichen Absorption wässriger Säurelösungen im Infraroten auf die Protonen zurückzuführen. Eine Säure ist dabei eine Substanz mit der Tendenz, ein Proton abzugeben.



III.1 Protonen in Säurehydratkristallen

Die Kristalle verschiedener Säurehydrate sind schon früh untersucht worden. Volmer (15) schloß schon 1924 aus der Ähnlichkeit der Röntgenstrukturergebnisse für Ammoniumperchlorat und Perchlorsäuremonohydrat auf die Existenz eines H_3O^+ -Ions im Kristall. Die folgenden Untersuchungen von weiteren Säurehydratkristallen ergaben ein recht kompliziertes Bild. Die Protonenhydrate in den verschiedenen Kristallen wurden dabei mit den Methoden der Röntgenstrukturanalyse, der Neutronenstreuung, der Kernspinresonanz, der Infrarot- und der RAMAN-Spektroskopie untersucht.

Nur für das H_3O^+ -Ion ist die Struktur einheitlich die einer flachen Pyramide, deren Symmetrie jedoch zum Teil stärker verzerrt ist. Bei den höheren Hydraten läßt sich die gefundene Struktur je nach Säure in verschiedener Weise interpretieren. Es finden sich z. B. $H_5O_2^+$ oder $H_3O^+ \cdot H_2O$, $H_7O_3^+$ oder $H_5O_2^+ \cdot H_2O$ und weitere Gruppierungen, die je nach Anion immer verschiedene O-O-Abstände und Winkel haben (16,17). Die Probleme ergeben sich dadurch, daß es

schwierig ist, das Proton in einer Gruppierung wie etwa H_5O_2^+ genau zu lokalisieren.

Kernresonanzuntersuchungen an $\text{HauCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dessen Protonenhydratstruktur sich als $\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ schreiben läßt, haben O'Reilly et al. (18) zu der Annahme geführt, daß das Proton in der H_5O_2^+ -Gruppierung dieses Kristalls in einem Doppelminimumpotential einen 'interbond jump' ausführt.

Die Infrarotspektren solcher Kristalle zeigen keine kontinuierliche Absorption; beobachtet werden nur breite, intensive Banden, deren Lage vom speziellen Kristallfeld abhängt, das an der Gruppierung mit dem Überschußproton vorliegt. Ein Kontinuum tritt nicht auf, da die Brückenpotentiale des Protons nicht wie in Flüssigkeiten eine große Anzahl verschiedener Formen annehmen, sondern im periodischen Gitter der Kristalle sehr viel weniger stark variieren.

III.2 Protonen in wässrigen Lösungen

Die Beobachtungen an hydratisierten Polystyrolsulfonsäurefolien führten Zundel und Metzger (4) dazu, die H_5O_2^+ -Gruppierung als Ursache für die kontinuierliche Absorption anzusehen. Die Vorstellung, daß das Proton in wässriger Lösung im wesentlichen zwischen den Wassermolekülen einer H_5O_2^+ -Gruppierung fluktuiert, ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Eigen (19). Danach ist die Fluktuation des Protons in seiner Solvatstruktur rascher als die Diffusion dieser Solvatstruktur. Bei Eigen ist diese Solvatstruktur die H_9O_4^+ -Gruppierung. Die Vorstellungen lassen

sich jedoch ohne weiteres auf die H_5O_2^+ -Gruppierung übertragen. Hier fluktuiert die Protonenladung nicht in drei Wasserstoffbrücken gleichzeitig, sondern nur in einer einzigen. Damit erhält man eine um die O-Atome der H_5O_2^+ -Gruppierung fluktuierende H_9O_4^+ -Gruppierung (Abb. 3.1). Weiter gibt die Vorstellung, daß das Proton im Potential einer H_5O_2^+ -Gruppierung fluktuiert, eine Erklärung der Effekte von Neutralsalzionen auf die Aktivität (20), die Diffusion von Protonen (21) sowie auf die kontinuierliche Absorption (22). Die leichte Polarisierbarkeit dieser Brücke ist auch die Ursache des feldempfindlichen Mechanismus der Strukturdiffusion bei der anomalen Protonenleitfähigkeit (23).

III.3 Theoretische Ergebnisse und Modellrechnungen zu H_5O_2^+

III.3.1 Rechnungen

Die SCF-Rechnungen (Self Consistent Field) für die H_5O_2^+ -Gruppierung ergeben einen Gleichgewichtsabstand von 2,39 Å (24). Aus Experimenten (25) ist bekannt, daß dieser Abstand durch Anbindung an die Umgebung aufgeweitet wird. Deshalb wurde in den Rechnungen (26,27) mit einem SCF-MO-LCGO-Verfahren (Self Consistent Field - Molecular Orbitals - Linear Combination of Gaussian Orbitals) die Gleichgewichtslage der Sauerstoffatome vorgegeben und bei fester Lage der Wassermoleküle die Gesamtenergie des Systems minimiert. Auf diese Weise wurde für mehrere O-O-Abstände zwischen 2,5 und 2,8 Å die potentielle Energie in Abhängigkeit von der

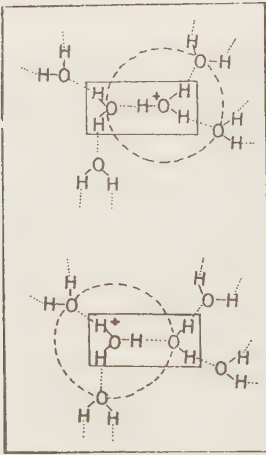


Abb. 3.1: Um H_5O_2^+ fluktuierende H_2O_4^+ -Gruppe.

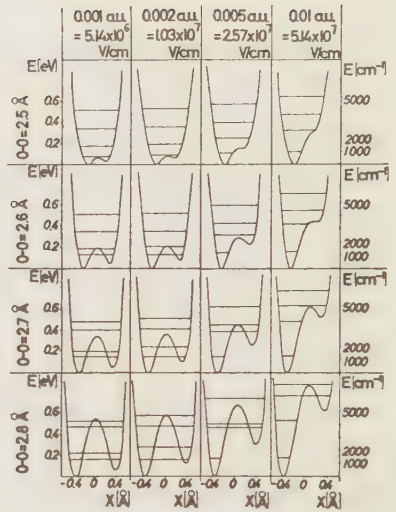


Abb. 3.2: H_5O_2^+ -Brückenpotentiale für verschiedene O-O-Abstände und äußere Felder.

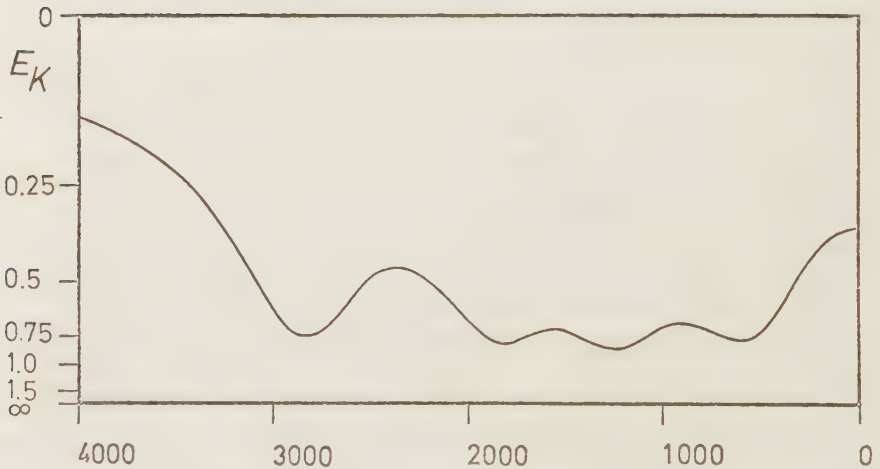


Abb. 3.4: Berechnetes IR-Spektrum von 10 M H_5O_2^+ -Brücken für eine Schichtdicke von 10 μ .

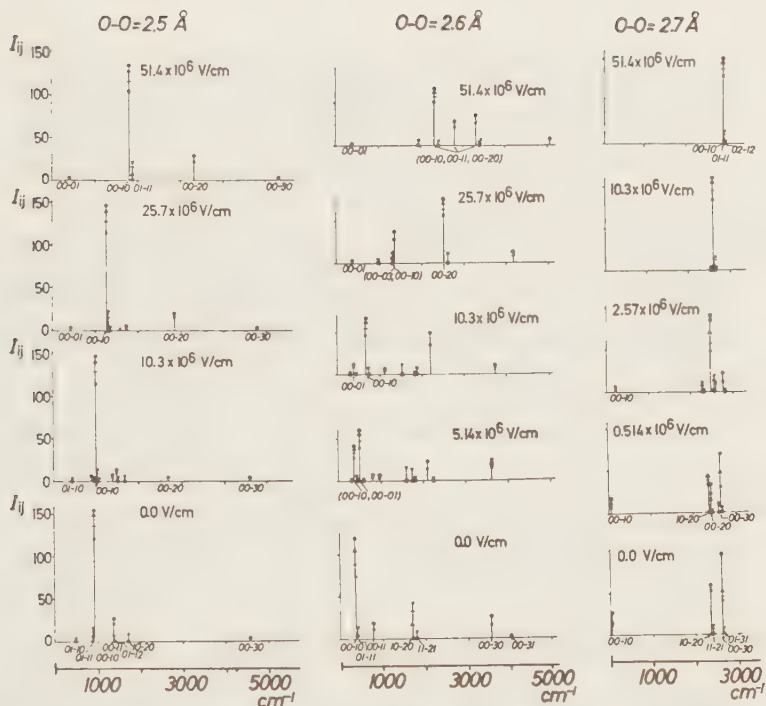


Abb. 3.3: Lage und relative Größe der Übergangsmomente der H_5O_2^+ -Brücke für verschiedene O-O-Abstände und äußere Felder.

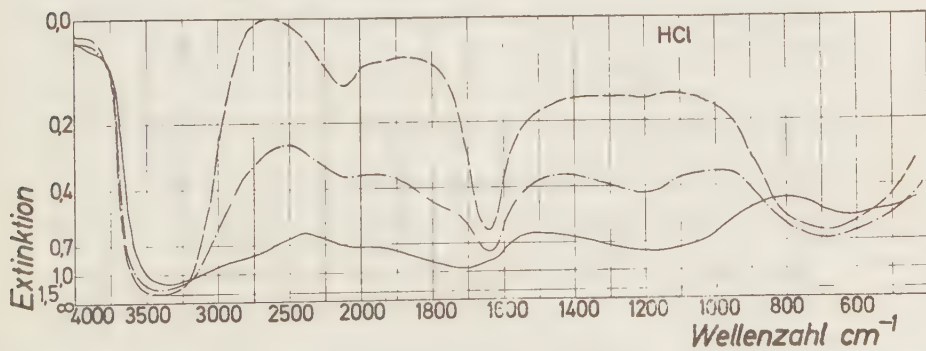


Abb. 3.5: IR-Spektren wässriger HCl-Lösungen: — 12,0 N; — — — 2,0 N; ····· 0,2 N.

Lage des Brückenprotons bestimmt. Das Ergebnis ist ein 'ab initio' berechnetes, zweidimensionales, symmetrisches Doppelminimumpotential, dessen beide Koordinaten im wesentlichen der Ortsänderung des Brückenprotons und der O-O-Abstandsänderung entsprechen. Mit der so erhaltenen Energiefläche wurde die Schrödinger-Gleichung gelöst. Mit einem zusätzlichen Term $-\vec{\mu} \cdot \vec{F}$ wurde die Wirkung eines äußeren Feldes berücksichtigt. Die Form dieser Potentiale für verschiedene O-O-Abstände und äußere Felder zeigt die Abb. 3.2. Wie zu erwarten, wird durch ein starkes äußeres Feld das Potential des Protons stark unsymmetrisch und durch einen größeren O-O-Abstand erhöht sich der Wall des Doppelminimumpotentials.

Die Wellenfunktion des Brückenprotons wurde aus der Schrödinger-Gleichung mit Hilfe einer Linearkombination von Oszillatorfunktionen gewonnen. Übergangsmomente und Linienspektrum der verschiedenen Potentiale ist in Abb. 3.3 zu sehen. Daraus ist folgendes Absorptionsverhalten von Protonen in Brücken mit einem Doppelminimumpotential ersichtlich.

1. Bei großen O-O-Abständen um $2,7 \text{ \AA}$ zeigt die Brücke unabhängig vom äußeren Feld, das heißt für symmetrische und stark unsymmetrische Potentiale, praktisch nur Absorption bei Wellenzahlen um $2200 - 3000 \text{ cm}^{-1}$.
2. Bei kleinen O-O-Abständen um $2,5 \text{ \AA}$ zeigen sich intensive Übergänge des Brückenprotons praktisch nur zwischen 900 und 1800 cm^{-1} , unabhängig davon, wie stark unsymmetrisch das Brückenpotential ist.

3. Bei mittleren O-O-Abständen um $2,6 \text{ \AA}$ zeigen die Brücken bei praktisch allen Stärken des äußeren Feldes Übergänge im Bereich zwischen 600 und 3500 cm^{-1} .

Bei stark unsymmetrischen Brücken mit großem O-O-Abstand entsprechen die Übergänge um 2900 cm^{-1} den nach kleineren Wellenzahlen verschobenen Valenzschwingungen des Brückenprotons. Bei solchen Brücken sind im IR-Spektrum auch schon deutlich die Banden der δOH -Schwingungen im Bereich um 1200 cm^{-1} zu sehen.

In den sehr kurzen Brücken ist das Potential nicht sehr verschieden von einer breiten flachen Mulde. Die intensiven Übergänge entsprechen den Schwingungen des Protons in diesem aufgeweiteten Potential und liegen deshalb bei relativ kleinen Wellenzahlen um 1000 cm^{-1} .

Bei Brücken mit mittlerer Länge von $2,6 \text{ \AA}$ ist die Wellenzahl der Übergänge empfindlich abhängig von der Symmetrie des Brückenpotentials. Unter den Übergängen sind neben OH-Schwingungen auch solche, die O-O-Schwingungen entsprechen. Alle diese Übergänge sind an der kontinuierlichen Absorption im Bereich zwischen 2600 und 1000 cm^{-1} beteiligt.

Mit diesen Übergangsmomenten wurde von Hayd (27) das IR-Spektrum einer 10 normalen HCl-Lösung berechnet. Wesentlich bei diesen Berechnungen des Transmissionsspektrums sind die folgenden Punkte:

1. Eine vernünftige Annahme über die Verteilung der vorliegenden O-O-Abstände; den Rechnungen sind die drei Abstände $2,55 \text{ \AA}$, $2,60 \text{ \AA}$ und $2,65 \text{ \AA}$ mit den Gewichten

1:2:1 zugrunde gelegt.

2. Eine vernünftige Annahme über die Verteilung der Feldstärke; als mittlere Feldstärke wurden $5 \cdot 10^6$ Volt cm^{-1} mit einer Gaußverteilung angenommen.

Anschaulich läßt sich die Entstehung der kontinuierlichen Absorption dadurch verstehen, daß die Gruppierungen H_5O_2^+ durch Umgebungseinflüsse unterschiedlich stark verändert werden, so daß ihre absorbierenden Übergänge kontinuierlich über einen großen Wellenzahlenbereich verteilt sind.

III.3.2 Vergleich mit der Messung

In Abb. 3.4 ist das Ergebnis einer solchen Rechnung zu sehen. Die Konzentration der H_5O_2^+ -Gruppierung ist 10 normal und die Schichtdicke beträgt 10μ ; die Absorption des Wassers ist nicht berücksichtigt. Das Spektrum einer 12 normalen wässrigen HCl-Lösung zeigt die Abb. 3.5. Man sieht, daß die quantitative Übereinstimmung gut ist und auch die Struktur mit ihren Bereichen stärkerer Absorption um 1200, 1750 und 2900 cm^{-1} befriedigend wiedergegeben wird. Diese Rechnungen und ähnliche für die H_3O_2^- -Gruppierung in wässrigen Laugelösungen zeigen, daß breite Absorptionsbanden nicht unbedingt auf eine bestimmte Schwingung eines Moleküls zurückzuführen sind, sondern daß sie, wie hier, durch eine Häufung von verschiedenen Übergängen zustande kommen können.

III.3.3 Eigenschaften der H_5O_2^+ -Gruppierung und des Kontinuums

1. Die Polarisierbarkeit

Rechnungen haben gezeigt, daß Wasserstoffbrücken, in denen das Proton in einem Doppelminimumpotential (Abb. 3.2) oder einem flachen, breiten Potential fluktuiert, extrem leicht polarisierbar sind (28). Dies wird verständlich, wenn man sich Energieniveaus und Wellenfunktionen der beiden untersten Zustände des Brückenprotons ansieht (Abb. 3.6). Der geringe Unterschied zwischen den Niveaus führt dazu, daß schon bei kleinen Störungen das Proton durch eine Linearkombination der dazugehörigen Wellenfunktionen beschrieben werden muß. Wie man sieht, wird dadurch die zuvor symmetrische Ladungsverteilung gestört; es entsteht ein Dipol. Die entsprechende Polarisierbarkeit solcher Brücken erweist sich in den Rechnungen um ein bis zwei Größenordnungen höher als die üblichen Polarisierbarkeiten von Elektronensystemen. Mit dieser großen Polarisierbarkeit ist der starke Einfluß der Umgebung auf die Brücke zu erklären, der dazu führt, daß in der Flüssigkeit viele verschiedene Potentiale gleichzeitig realisiert sind und deshalb Übergänge in einem kontinuierlichen Bereich stattfinden.

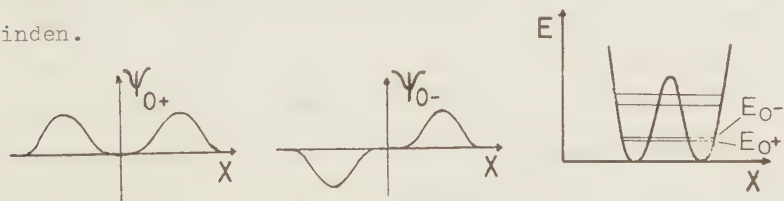


Abb. 3.6: Termschema und Wellenfunktionen der beiden untersten Zustände eines Doppelminimumpotentials.

2. Die Temperaturabhängigkeit

Berechnung und Messung der Temperaturabhängigkeit des Kontinuums haben übereinstimmend gezeigt, daß die Stärke des Kontinuums praktisch nicht von der Temperatur abhängt (29). Der Grund ist darin zu finden, daß einer abnehmenden Zahl von Übergängen im Bereich der untersten Energieniveaus eine wachsende Zahl von Übergängen im höheren Bereich gegenübersteht.

3. Der Leitfähigkeitsmechanismus

Bei der elektrischen Leitung wässriger Säurelösungen bestimmt die Wanderung der Struktur, die das Überschußproton enthält, die makroskopische Bewegung der Ladung. Abb. 3.1 zeigt wie die in Wasser eingebettete H_5O_2^+ -Struktur wandert. Auf Grund des angelegten äußeren Feldes wird die Ladung im H_5O_2^+ wegen der hohen Polarisierbarkeit etwas dem Feld folgen. Dies führt zu bevorzugter Strukturdiffusion in Feldrichtung (23).

III.3.4 Weitere polarisierbare Brücken

Das zunächst symmetrische Doppelminimumpotential der H_5O_2^+ -Brücke wird bei einem äußeren Feld mehr oder weniger unsymmetrisch. Die Brücke ist aber bei nicht zu großen Feldern noch polarisierbar. Der gleiche Effekt ist auch bei Brücken des Typs $\text{B}_1\text{H}^+\cdots\text{B}_2 \rightleftharpoons \text{B}_1\cdots\text{H}^+\text{B}_2$ zu beobachten. Die potentielle Energie des Protons an den unterschiedlichen Akzeptoren ist im allgemeinen verschieden; dennoch beobachtet man je nach den Eigenschaften von B_1

und β_2 weitgehend symmetrische Potentiale und damit kontinuierliche Absorption; die Brücken sind dann polarisierbar. Die Messungen an vielen Systemen haben gezeigt, daß der jeweilige Bereich der kontinuierlichen Absorption, der Übergang zu breiten Banden, das Ausbleiben und die unterschiedliche Stärke des Kontinuums verstanden werden können durch die Gestalt des Potentials und der daraus resultierenden Polarisierbarkeit und durch die Einflüsse der Brückenlänge. In wässrigen Säurelösungen treten solche unsymmetrischen Brücken ($B_1 \neq B_2$) zwischen Säure- und Wassermolekülen auf.

Ausführlich werden die verschiedenen polarisierbaren Wasserstoffbrücken von Zundel in (30) diskutiert.

IV. Infrarotspektren und Kontinuum wässriger Säurelösungen

IV.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die Protonen in den Brücken H_5O_2^+ sind von Säuremolekülen abdissoziiert. Um quantitativ zu erfassen, ob und wie leicht das Säuremolekül sein Proton in wässriger Lösung abgibt, wird mit unterschiedlichen Methoden das Gleichgewicht



bestimmt.

Die Größe

$$K_c = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}^+ \text{ Wasser'}]}{[\text{AH}] [\text{Wasser}]}$$

ist, wenn die einzelnen Konzentrationen bekannt sind, ein Maß für das Bestreben des Säuremoleküls, in Wasser sein Proton abzugeben. Die Größe ist, da Ionen beteiligt sind und deshalb die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes stark eingeschränkt wird, von der Konzentration c der Säure abhängig. Die verschiedenen Methoden messen direkt z. B. über Absorptionsintensitäten oder indirekt über die freie Energie die gesuchten Konzentrationen. Die mit den verschiedenen Methoden gemessenen Größe K_c einer Säure sollte bei extremer Verdünnung jedesmal denselben Wert ergeben; der negative dekadische Logarithmus dieser Größe ist dann als pK_a -Wert der Säure definiert:

$$\text{pK}_a = -\lg(K_c) \quad c \rightarrow 0$$

In der Praxis gibt es jedoch oft stark voneinander abweichende Ergebnisse bei den verschiedenen Methoden (31),

so daß die angegebenen pK_a -Werte oft nur ein sehr grober Anhaltspunkt dafür sind, ob eine Säure ihr Proton in wässrigen Lösungen leicht abgibt oder nicht. Der pK_a -Wert wird deshalb auch nur als grobe Einteilung der verschiedenen Säuren in vollständig, fast vollständig und schwach dissoziierende Säuren aufgefaßt. Soweit möglich, wurden Konzentrationen der Einzelbestandteile der Lösungen aus den Bandenintensitäten bestimmt (siehe II.5). Man muß dabei beachten, daß ein Proton bei diesem Vorgehen schon als dissoziiert angesehen wird, wenn es sich in einer Säure-Wasser-Brücke der Art



in der rechten, also der Grenzstruktur II, befindet.

IV.2 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Ausführlich ist das Infrarotkontinuum wässriger Säurelösungen von Schiöberg in seiner Dissertation (32) untersucht worden. Er hat dort unter anderem die Kontinuumsextinktion verschiedener Säuren für 1 und für 5 molare Lösungen gemessen und gegen den pK_a -Wert der jeweiligen Säure aufgetragen. Die Beobachtung, daß alle Säuren mit pK_a -Werten kleiner als Null eine vom pK_a -Wert unabhängige Kontinuumsextinktion zeigten, wurde so gedeutet, daß in allen Fällen die abdissoziierten Protonen in den H_5O_2^+ -Brücken das Kontinuum verursachen (32). Der eine Beweis für die Rolle, die den H_5O_2^+ -Gruppierungen zukommt, war die ein-

gangs erwähnte Untersuchung an hydratisierten Polystyrol-sulfonsäurefilmen (4,5); zum anderen hat Schiöberg selbst Dissoziation und Kontinuum der Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Konzentration verfolgt und festgestellt, daß maximales Kontinuum dann vorliegt, wenn zwei Wassermoleküle pro abdissoziiertem Proton vorliegen; dies war ein weiterer Hinweis auf die H_5O_2^+ -Gruppierung als Hauptursache für die kontinuierliche Absorption. Wie unten gezeigt wird, muß dieser letzte Punkt korrigiert werden.

Die weitere Beobachtung war die, daß mit zunehmendem pK_a -Wert die Kontinuumsextinktion im pK_a -Bereich von 0 bis 3 abfällt. Die durch abdissoziierte Protonen erzeugten leicht polarisierbaren Brücken in der H_5O_2^+ -Gruppierung treten wegen der schwächer werdenden Dissoziation nicht mehr auf. An ihre Stelle treten in diesem pK_a -Bereich polarisierbare Säure-Wasser-Brücken. Diese werden mit zunehmendem pK_a -Wert immer unsymmetrischer und weniger leicht polarisierbar. Deshalb verschwindet das Kontinuum zunächst bei kleineren Wellenzahlen und geht schließlich in die Bande einer Valenzschwingung im Bereich um 3000 cm^{-1} über.

Im folgenden werden diese Beobachtungen bestätigt und ergänzt, teilweise auch modifiziert. Die Säuren der Tab. 2.1 werden zum großen Teil einzeln diskutiert und dabei insbesondere auf ihre Dissoziation und ihre kontinuierliche Absorption untersucht.

IV.3 Ergebnisse von in Lösung praktisch vollständig dissoziierten Säuren

Als Ordnungsskala für die verschiedenen Säuren wird im Wesentlichen der pK_a -Wert der Säuren genommen. Die Abweichungen zu den spektroskopisch gewonnenen molekularen Vorstellungen werden diskutiert.

IV.3.1 Säuren, die bis zu praktisch wasserfreien Konzentrationen gemessen wurden

IV.3.1.1 Die Perchlorsäure

(i) Allgemeines

Die Perchlorsäure ist eine der stärksten Säuren. Ihr pK_a -Wert (siehe Tab. 2.1) liegt bei etwa -7,0. Sie ist auch eine derjenigen, die über den ganzen Konzentrationsbereich gemessen werden konnten. Da das Perchlorsäure-Monohydrat einen Schmelzpunkt von 50 °C hat, wurden alle Messungen bei dieser Temperatur durchgeführt. Bisherige infrarotspektroskopische Untersuchungen beschäftigen sich ausschließlich mit der Bandenzuordnung der Säure. Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten geben Karelin et al. (33).

(ii) Die Spektren

Abb. 4.1 zeigt eine Spektrenauswahl von wässrigen Perchlorsäurelösungen unterschiedlicher Konzentrationen. Die kontinuierliche Absorption ist deutlich zu sehen; außerdem zeigen sich bei hohen Konzentrationen charakteristische Banden der undissoziierten Säure. Die wichtigen sind in Tab. 4.1 zugeordnet.

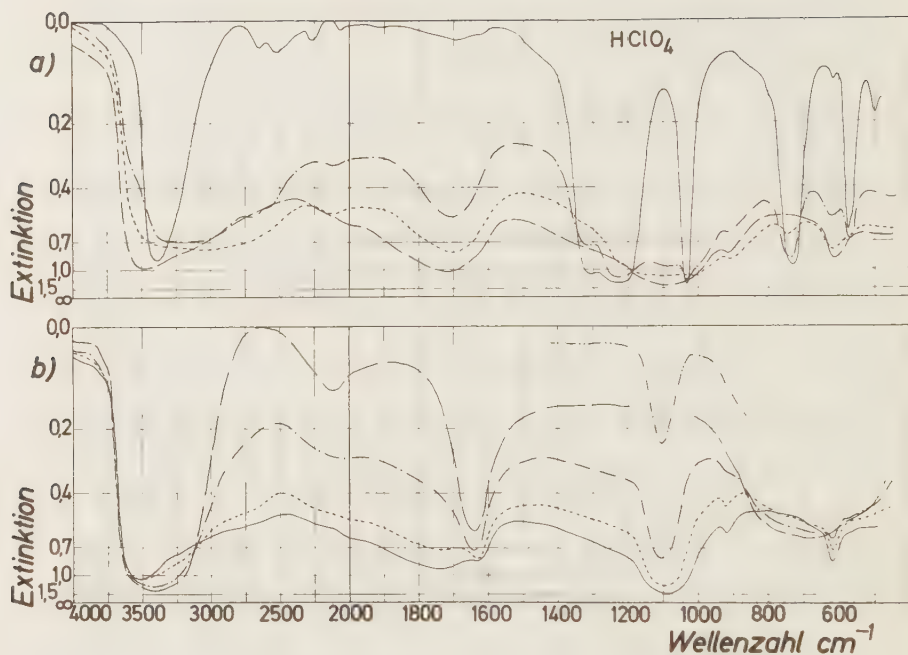


Abb. 4.1: IR-Spektren wässriger HClO_4 -Lösungen.

(a) — 17,6 M (n=0,0); — 16,1 M (0,51); ---- 14,2 M (1,3);
 — 11,5 M (2,4);
 (b) — 9,0 M (3,8); ---- 5,9 M (6,9); — 2,2 M (23);
 — H_2O ; — Na-Salzlösung.

Wellenzahl [cm^{-1}]	3380	1230	1110	1035	740
Zuordnung (33,38)	VOH	$\text{V}_{\text{as}}\text{ClO}_3$	V_3ClO_4^-	V_sClO_3	VCl-O

Tab. 4.1: Zuordnung einiger Banden wässriger Perchlorsäurelösungen.

(iii) Der Dissoziationsgrad

Bei Säurekonzentrationen bis zu 13,0 M (Mol/l) findet man neben Wasserbanden nur die Banden des ClO_4^- -Ions, z. B. ν_3 bei 1100 cm^{-1} , d. h. die Säure ist bis zu diesen Konzentrationen vollständig dissoziiert. Erst bei höheren Konzentrationen taucht bei 740 cm^{-1} eine der charakteristischen Banden des undissoziierten Säuremoleküles auf. Zur Bestimmung des Dissoziationsgrades wurde diese Bande ausgewertet. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abb. 4.2 zu sehen. Zum Vergleich ist auch das Ergebnis von Duerst (34) eingezeichnet, das mit Hilfe von NMR-Messungen gewonnen wurde.

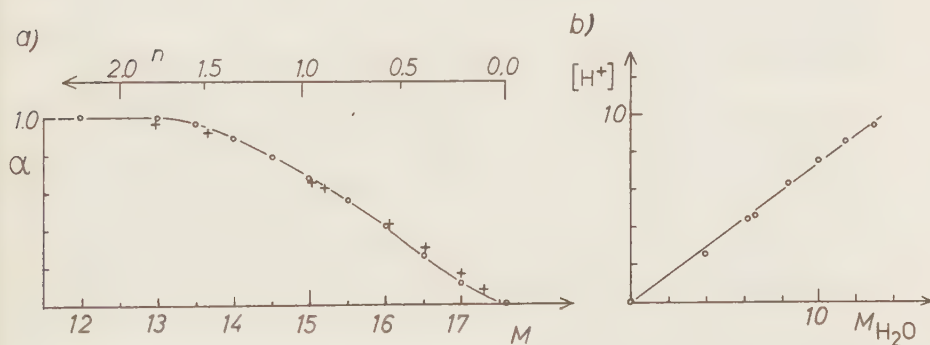


Abb. 4.2: (a) Der Dissoziationsgrad der Perchlorsäure in Abhängigkeit von der Säuremolarität M und n , dem Molverhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{HClO}_4$; + : Ergebnis von (34)
(b) Die Konzentration abdissoziierter Protonen in Abhängigkeit von der Wassermolarität $M_{\text{H}_2\text{O}}$

Weiter zeigt die Abb. 4.2 noch, daß die Konzentration abdissoziierter Protonen linear mit der Wasserkonzentration steigt und daß die Dissoziation praktisch dann vollständig ist, wenn für das Molverhältnis von $\text{H}_2\text{O} : \text{HClO}_4$ der Wert $n=1,8$ erreicht ist.

(iv) Das Kontinuum

a) $n < 1,5$

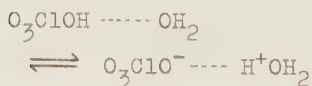
Die Spektren der Abb. 4.1 zeigen, daß die kontinuierliche Absorption im Bereich der Konzentrationen mit $n < 1$ mit der Wasserkonzentration und damit auch der Konzentration abdissoziierter Protonen zunimmt (Abb. 4.2(b)). Dies ist im gesamten Wellenzahlenbereich unter 3000 cm^{-1} der Fall. Die wasserfreie Säure zeigt keine kontinuierliche Absorption. Dies bedeutet, daß die Brücken



zwischen den Säuremolekülen nicht polarisierbar sind. Die Brücke existiert sicherlich in der Flüssigkeit, jedoch ist das Potential des Protons offensichtlich so unsymmetrisch, daß die Brücken nicht mehr leicht polarisierbar sind und folglich kein Kontinuum verursachen.

In Abb. 4.3 ist die bei 1900 cm^{-1} gemessene Extinktion des Kontinuums gegen die Wasserkonzentration aufgetragen.

Der lineare Anstieg der kontinuierlichen Absorption zeigt hiermit in diesem Konzentrationsbereich die Ausbildung leicht polarisierbarer Brücken der Art



an; denn nur solche Brücken können die

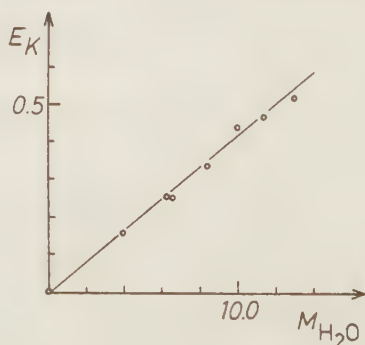


Abb. 4.3: Kontinuum der Perchlorsäure in Abhängigkeit von der Wassermolarität $M_{\text{H}_2\text{O}}$

Intensität und den großen Bereich der kontinuierlichen Absorption erklären.

Wie bereits die Betrachtung der Säurebanden gezeigt hat, hat hierbei die Grenzstruktur II dieser Brücke ein großes Übergewicht. Im Bereich mit $n < 1$ lassen sich die Gewichte der Grenzstrukturen bestimmen, denn die Konzentration der gebildeten Brücken ist gleich der Wasserkonzentration und die der Grenzstruktur II gleich der Konzentration abdissoziierter Protonen. Hiernach verweilt das Proton in der Brücke im Mittel etwa 20% der Zeit in der Grenzstruktur I und die übrige Zeit in der Grenzstruktur II. Die Energiefläche des Protons in dieser Brücke hat also ein relativ tiefes Minimum auf der Seite des Wassermoleküls, ist aber dennoch leicht polarisierbar.

Mit zunehmendem Wassergehalt tritt dann vollständige Ablösung des Protons vom Anion ein, da erstens durch weitere Wassermoleküle das Gewicht der Grenzstruktur II erhöht wird (35) und zweitens das Proton in die Wasserstruktur übertritt, d. h. sich $H_5O_2^+$ -Gruppierungen bilden.

b) Das H_3O^+ -Problem

In Abb. 4.4 ist die Extinktion der Perchlorsäurelösungen bei 2600 cm^{-1} in Abhängigkeit von n und vom Molenbruch $x := M_{H_2O} / (M_{H_2O} + M_{HClO_4})$ aufgetragen. Man beobachtet ein Maximum bei $n = 1,2$. Die Extinktion bei diesen Wellenzahlen wird durch die ν_{OH} -Schwingungen der in der oben angegebenen Gruppe vorliegenden Wassermoleküle verursacht. Im folgenden soll diskutiert werden, inwieweit es sich dabei um Schwin-

ungen eines vom Überschußproton stark beeinflussten Wassermoleküls H^+OH_2 oder um die Gruppierung H_3O^+ handelt.

Zunächst legen es die folgenden Beobachtungen nahe, daß das H_3O^+ -Ion auch in der Perchlorsäurelösung als Individuum schwingt und damit diese Banden verursacht:

1. Auf Grund von Messungen an Kristallen erwartet man für das H_3O^+ -Ion die Valenzschwingungen ν_s und ν_{as} um 2800 cm^{-1} sowie die Deformationsschwingungen δ_{as} bei 1750 cm^{-1} und δ_s bei etwa 1200 cm^{-1} . Die Lage der Valenzschwingungen und der Deformationsschwingung bei 1750 cm^{-1} stimmt gut mit den in den Spektren beobachteten Werten überein.
2. Ein weiterer Hinweis, daß speziell im Fall der hochkonzentrierten Perchlorsäure die antisymmetrische Deformationsschwingung bei 1700 cm^{-1} weitgehend den Charakter einer H_3O^+ -Deformationsschwingung hat, zeigt sich im Vergleich mit den anderen Säuren. Bei diesen liegt die entsprechende Bande wenig oberhalb der Lage der Scherenschwingung des Wassermoleküls bei 1645 cm^{-1} .
3. Ferner legt die Beobachtung, daß die beobachtete Valenzschwingungsbande bei etwa $n = 1,2$ maximale Intensität hat, nahe, daß diese Bande den Charakter einer H_3O^+ -Valenzschwingung hat. Denn das Gewicht der Grenzstruktur II nimmt über $n = 1$ hinaus durch Umgebungseinflüsse noch zu bevor sich H_5O_2^+ -Gruppierungen bilden.

Folgende Befunde sprechen jedoch dagegen, daß in diesen Lösungen das H_3O^+ -Ion als individuelle Einheit schwingt:

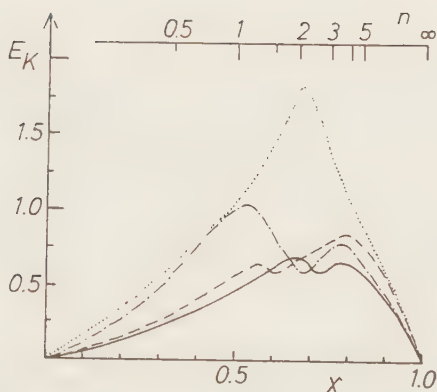


Abb. 4.4: Kontinuumssextinktion der Perchlorsäurelösungen in Abhängigkeit von n und dem Molenbruch $x = M_{\text{H}_2\text{O}} / (M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{HClO}_4})$ für 2600 (.....), 1900 (----), 1720 (— · — · —) und 1450 (—) cm^{-1}

1. Man beobachtet die kontinuierliche Absorption auch in Wellenzahlenbereichen, in denen keine Bandenausläufer der oben diskutierten Schwingungen den Absorptionsuntergrund verändern.
2. Die Abb. 4.5 zeigt, daß im Fall der 1:1 Säure-Wasser-Mischungen im Wellenzahlenbereich zwischen $1000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ das Spektrum der H_2O - und der D_2O -Lösungen keinerlei Unterschiede zeigen, die auf die Existenz des Hydroniumions hinweisen. Wenn nämlich das Hydroniumion als Individuum schwingen würde, müßte in diesem Bereich beim Übergang von H_2O - zu D_2O -Lösungen die symmetrische Deformationsschwingung des D_3O^+ -Ions auftauchen, wo sie bei Untersuchungen von D_3O^+ enthaltenden Kristallen auch gefunden wird.

Lies besagt, daß man in der Perchlorsäurelösung keine sym-

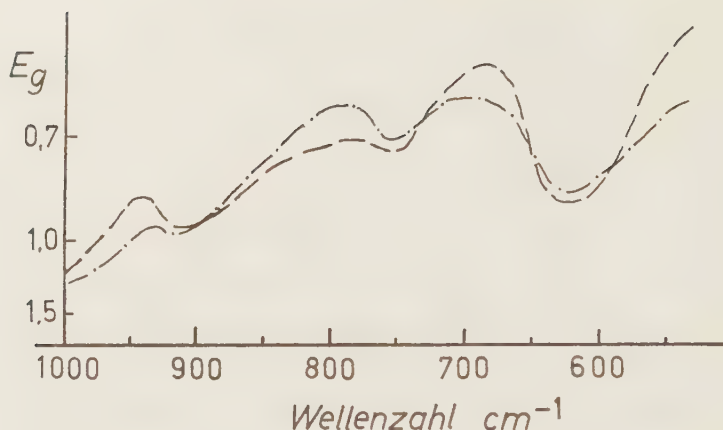


Abb. 4.5: IR-Spektrum von HClO_4 - (---) und DClO_4 -Lösungen (—) mit $n = 1,0$ bzw. mit $n = 1,1$.

metrische Deformationschwingung von individuellem D_3O^+ beobachtet.

Alle Befunde lassen sich mit folgender Vorstellung vereinbaren:

Wie aufgrund des Kontinuums bekannt, fluktuiert das Proton in der Säure-Wasser-Brücke. Es kann sich dort in zwei Grenzlagen aufhalten, hält sich im Fall der Perchlorsäure aber relativ lang am H_2O -Molekül auf. Bei hinreichend großer Verweilzeit kann es zu Schwingungen mit H_3O^+ -Charakter kommen, obwohl das Proton in der Brücke fluktuiert. Es ist möglich, daß H_3O^+ -Schwingungen bei kleinen Wellenzahlen nicht mehr beobachtet werden, da die Verweilzeit nicht ausreicht. Dies erklärt den Befund, daß man keine symmetrische Deformationsschwingung der Gruppierung D_3O^+ in der Perchlorsäure beobachtet.

Bei den Perchlorsäurelösungen mit $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{ClO}_4 = n < 1$ müssen also die extrem breite VOR-Valenzschwingungsbende im Bereich $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ und die Deformationsschwingung bei 1700 cm^{-1} den Wassermolekülen der Brücke



zugeordnet werden, die durch das Proton stark beeinflusst werden und bei ihren Schwingungen H_3O^+ -Charakter zeigen.

c) $n > 1,0$

Die Abb. 4.6 zeigt die Extinktion des Kontinuums bei 1900 cm^{-1} aufgetragen gegen den Molenbruch x , das Wasser : Säure - Molverhältnis n und die Säuremolarität M . In der Abb. 4.7 ist die Kontinuums-extinktion pro Proton gegen n aufgetragen.

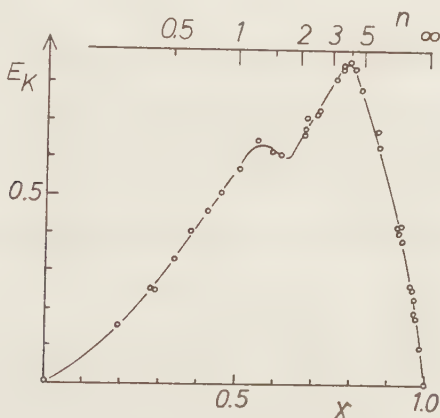


Abb. 4.6: (a) Extinktion E_K des Perchlorsäurekontinuums in Abhängigkeit von x und n .

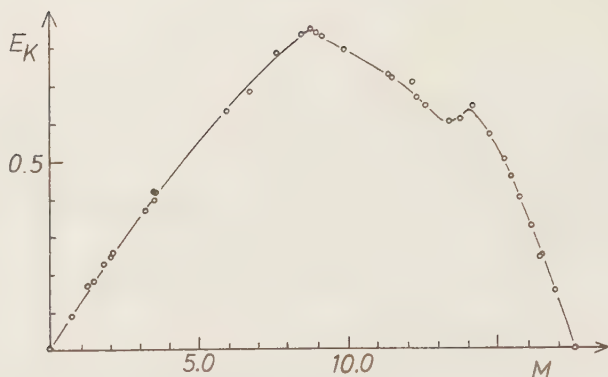


Abb. 4.6: (b) Extinktion des Perchlorsäurekontinuums in Abhängigkeit von M .

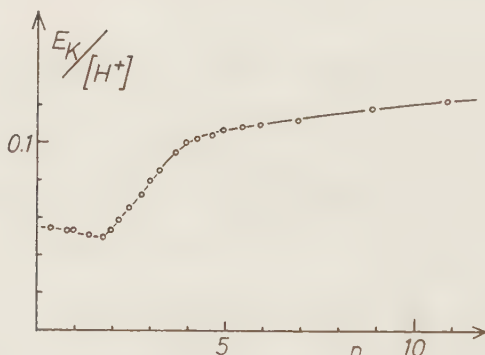


Abb. 4.7: Extinktion des Kontinuums der Perchlorsäure pro Mol abdissoziierter Protonen bei 1900 cm^{-1} .

Diesen Abbildungen und der Abbildung 4.4 entnimmt man folgendes:

1. Die kontinuierliche Absorption hat bei allen Wellenzahlen bei $x = 0,8$, d. h. bei $n = 4,0$ ein Maximum (Abb. 4.4) und geht dann zurück, da die Konzentration der absorptionserzeugenden Gruppierung abnimmt.
2. Die Extinktion des Kontinuums pro Proton nimmt von $n = 2$ bis $n = 4$ stark zu (Abb. 4.7). Über $n = 4$ ist die Zunahme bei weitem nicht mehr so stark.

- Im Bereich $3000 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet man ein zusätzliches Maximum des Kontinuums bei etwa $n = 1,2$ und im Bereich $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ bei $n = 2$. Die Intensität des ersten Maximums nimmt bei Annäherung an die νOH -Schwingung, die des zweiten bei Annäherung an die Deformationsschwingung zu. Das zusätzliche Maximum bei $n=1,2$ im Bereich $3000 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ ist durch die oben diskutierten Ausläufer der νOH -Schwingung der Wassermoleküle in der obigen Gruppe verursacht; das Maximum bei $n=2$ analog durch die Ausläufer der δOH -Bande der Wassermoleküle dieser Gruppe.

Weiter entnimmt man den Spektren die folgenden Beobachtungen:

4. Die breite Bande im Bereich $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ verschwindet bei Wasserzugabe über $n=1$ hinaus.
5. In der Flanke der 1700 cm^{-1} -Bande entsteht ab $n=2$ eine weitere Bande bei 1620 cm^{-1} (Abb. 4.1), die sich bei zunehmender Verdünnung allmählich der Lage der Scherenschwingung des reinen Wassers bei 1645 cm^{-1} annähert.
6. Im Bereich der νOH -Schwingungen von Wassermolekülen bildet sich bei 3550 cm^{-1} eine Bande, die erst bei weiterer Wasserzugabe in die νOH -Bande des reinen Wassers bei 3450 cm^{-1} übergeht.

Die Tatsache, daß die kontinuierliche Absorption über $n=1,2$ hinaus noch weiter ansteigt, zeigt zunächst, daß die Säure-Wasser-Brücken durch andere polarisierbare Brücken abgelöst werden. Aus der Literatur ist bekannt, daß die leicht polarisierbare Brücke in H_5O_2^+ -Gruppierungen kontinuierliche

Absorption in IR-Spektren verursachen (30). Die Rechnungen (siehe Kap. III.3) haben gezeigt, daß die Absorption dieser Brücken stark von den Wechselwirkungen mit der Umgebung und vom O-O-Gleichgewichtsabstand abhängen. Bei Wasserzugabe über $n=1$ hinaus bilden sich also zunächst polarisierbare Brücken der Art



Weiter sieht man (Befund 4), daß die Gruppierungen $\cdots \cdots \text{H}^+\text{OH}_2$ der Säure-Wasser-Brücken verschwinden, denn die breite $\checkmark\text{OH}$ -Bande im Bereich $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ geht zunehmend zurück.

Die Scherenschwingung der Wassermoleküle bei 1700 cm^{-1} zeigt maximale Intensität, wenn zwei Wassermoleküle pro abdissoziiertem Proton anwesend sind. Hiernach zeigt dieses Maximum die Bildung der obigen H_5O_2^+ -Gruppierung an. 1700 cm^{-1} ist demnach die Lage der Scherenschwingung der Wassermoleküle im H_5O_2^+ . Der Ausläufer dieser Bande verursacht das oben erwähnte zusätzliche Maximum der Kontinuumsabsorption im Bereich $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ bei $n=2$.

Der Anstieg der Extinktion des Kontinuums pro Mol abdissoziierter Protonen zwischen $n=2$ und $n=4$ muß auf Effekte zurückgeführt werden, die durch die Anlagerung weiterer Wassermoleküle an das H_5O_2^+ verursacht wird (Befund 2).

Die beiden letzten Beobachtungen 5. und 6. zeigen, daß die weiteren Wassermoleküle im Vergleich zu den Molekülen im reinen Wasser und zu denen im H_5O_2^+ relativ schwächer gebunden sind. Die nach größeren Wellenzahlen verschobene

OH-Schwingung und die zu kleineren Wellenzahlen verschobene Scherenschwingung bedeuten genau dieses. Man muß sich die Lösungen in diesem Konzentrationsbereich etwa so vorstellen, wie es die Abb. 4.8 zeigt ($n \approx 4$).

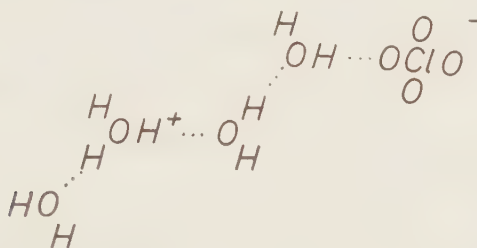


Abb. 4.8: Struktur von HClO_4 -Lösungen mit $n \approx 4$

Die über das H_5O_2^+ hinaus vorliegenden Wassermoleküle sind so schwach gebunden, da ihre Donoreigenschaft nicht mehr so stark durch das Überschußproton erhöht ist und da die Perchlorationen sehr schlechte Wasserstoffbrückenakzeptoren sind. Die einsamen Elektronenpaare der Wassermoleküle sind bessere Akzeptoren als die Sauerstoffatome der Perchlorationen. Daher sind nach Anlagerung von Wassermolekülen die H_5O_2^+ -Gruppierungen über stärkere Brücken mit den Wassermolekülen ihrer Umgebung verknüpft. Die Anlagerung dieser Wassermoleküle erfolgt bevorzugt in Kettenstruktur, d. h. symmetrisch an das H_5O_2^+ , denn durch unsymmetrische Anlagerung würden die Brücken im H_5O_2^+ so stark polarisiert, daß die kontinuierliche Absorption nicht mehr vorhanden wäre (30, S. 753 ff.). Die Zunahme der molaren Extinktion des Kontinuums hat demnach folgende Ursachen:

1. Die kräftigere Wechselwirkung der Gruppierung H_5O_2^+ mit

- ihrer Umgebung führt zu einer Vergrößerung des mittleren O-O-Abstandes (25).
2. Die kräftigere Verknüpfung der H_5O_2^+ -Gruppierung mit ihrer Umgebung bewirkt, daß Übergänge in der leicht polarisierbaren Brücke mit Schwingungen der Umgebung koppeln, wodurch diese zum Kontinuum beitragen.
 3. Die Strichspektren des Protons im H_5O_2^+ in Abhängigkeit vom O-O-Abstand haben gezeigt (Abb. 3.3), daß bei einer Erhöhung des O-O-Abstandes von 2,5 auf 2,6 Å die Zahl der intensiven Übergänge im Bereich von $1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ stark zunimmt. Damit nimmt - wie beobachtet - die Extinktion pro Proton zu.

Das Maximum bei $n=4$ kommt also dadurch zustande, daß die molare Extinktion der Brücken zunimmt während die Konzentration der Überschußprotonen abnimmt.

Die über $n=4$ hinaus noch weiter leicht zunehmende molare Extinktion des Kontinuums ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmender Verdünnung der Lösung die Umgebung der Brücken symmetrischer wird. Das lokale Feld am Ort der Brücken wird kleiner, das Potential wird damit symmetrischer und die molare Extinktion des Kontinuums nimmt zu (30, S.742).

(v) Zusammenfassung

Die Auswertung der Banden und der kontinuierlichen Absorption von Perchlorsäurelösungen zeigt, daß

1. die wasserfreie Perchlorsäure keine polarisierbaren

effektiver Brücken.

2. die Brücken zwischen Perchlorsäure und Wasser in den hochkonzentrierten Lösungen polarisierbar sind und kontinuierliche Absorption zeigen und
3. die molare Extinktion der polarisierbaren, symmetrischen Brücke im H_5O_2^+ mit zunehmender Hydratation zunimmt, was durch Umgebungseinflüsse erklärt wird.

IV.3.1.2 Die Trifluormethansulfonsäure

(i) Allgemeines

Die Trifluormethansulfonsäure ist bei sehr hohen Konzentrationen ebenso wie die Perchlorsäure eine rauchende, stark hygroskopische Flüssigkeit. Wie die Perchlorsäure hat das Monohydrat den höchsten Schmelzpunkt aller Lösungen ($34,5^\circ\text{C}$). Die Konzentrationsreihe der Spektren wurde deshalb bei 35°C aufgenommen.

Der pK_a -Wert dieser Säure ist in den bekannten Nachschlagewerken nicht aufgeführt. Das spektroskopisch beobachtete Dissoziationsverhalten zeigt aber, daß der pK_a -Wert nur wenig größer als der der Perchlorsäure ist.

(ii) Die Spektren

Die Abb. 4.9 zeigt Spektren von verschiedenen wässrigen $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Lösungen. Bei den Spektren mit $n < 1$ sind deutlich von den Banden der SO_2OH -Gruppe die antisymmetrische Valenz-

schwingung der SO_2 -Gruppe bei 1400 cm^{-1} und die Valenzschwingung der SO -Einfachbindung bei 930 cm^{-1} zu sehen, die bei allen Sulfonsäuren in etwa dort beobachtet werden (36).

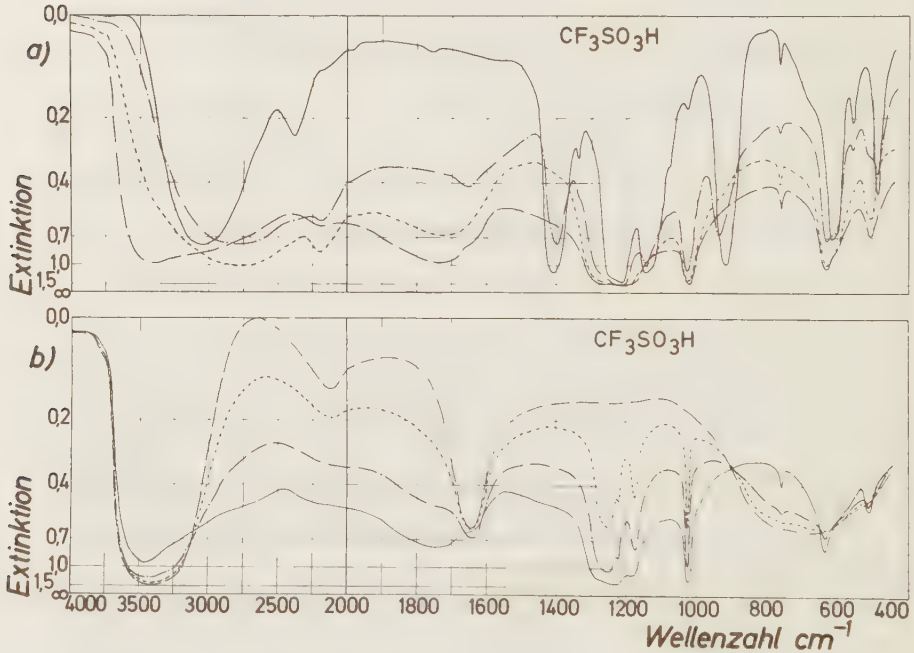


Abb. 4.10: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Spektren a) — 11,4 M (n=0,0),
 - - - 10,6 M (0,57), - - - 9,8 M (1,14), —
 — 8,2 M (2,42)
 b) — 6,8 M (3,91), - - - 3,0 M (14,1),
 - - - 1,0 M (49,4), — H_2O

(iii) Der Dissoziationsgrad

Bereits die Spektren zeigen, daß die Säure bis zu einer Konzentration von 9,3 M, d. h. bei $n \approx 1,6$, prak-

tisch vollständig dissoziiert ist. Aus der Extinktion der oben erwähnten Banden bei 1400 und 930 cm^{-1} wurde der Dissoziationsgrad der Säure bestimmt. Abb. 4.11 zeigt das Ergebnis, das für beide Bandenauswertungen identisch ist. Die Abb. 4.11(b) zeigt, daß - wie bei der Perchlorsäure - die Konzentration abdissozierter Protonen proportional zur Wasserkonzentration ist. Bei $n \approx 1,6$ ist die Dissoziation praktisch vollständig abgeschlossen.

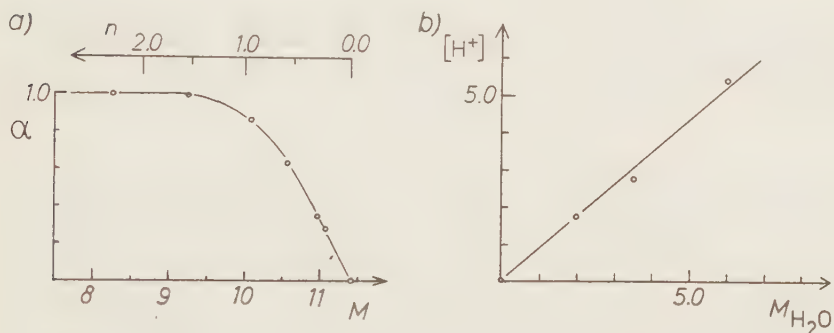


Abb. 4.11: (a) Dissoziationsgrad von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Lösungen in Abhängigkeit von M und n .
(b) Konzentration abdissozierter Protonen in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration M_{H_2O} .

(iv) Das Kontinuum

a) $n < 1,5$

Die bei 1900 cm^{-1} gemessene schwache Extinktion der wasserfreien Säure ist sicher auf VOH-Bandenausläufer zurückzuführen. Die Brücken zwischen den undissoziierten Säuremolekülen ist also nicht leicht polarisierbar. Analog zur Perchlorsäure zeigt sich auch hier, daß die kontinuierliche Absorption linear mit der Wasserkonzentration und

damit auch der Protonenkonzentration zunimmt (Abb. 4.12).

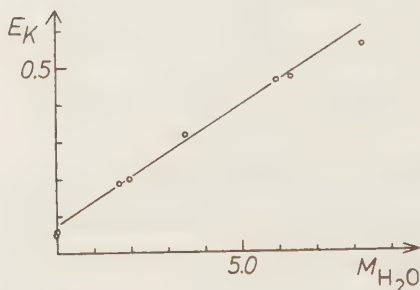


Abb. 4.12: Extinktion des $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Kontinuums in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration.

Die Brücke, die für das Kontinuum verantwortlich ist, kann demnach nur die zwischen Säure und Wasser sein:



I

II

Das Gewicht der Grenzstruktur II dieser Brücke ist wieder wie bei der Perchlorsäure größer (etwa 80% für die Grenzstruktur II und 20% für die Grenzstruktur I). Das Potential Des Protons hat seine tiefere Mulde am Wassermolekül; die Brücke ist aber dennoch leicht polarisierbar.

Neben den Änderungen der Banden im Bereich unterhalb von 1500 cm^{-1} zeigen die Spektren im Bereich darüber wieder die OH-Valenz- und die OH-Deformationsschwingungen, die den obigen Säure-Wasser-Gruppierungen zugeordnet werden müssen. Es ist dies um 2700 cm^{-1} eine breite Bande der VOH -Schwingungen und bei 1640 cm^{-1} die Deformationsschwingung. Sie sind in Lage und Form von den analogen Banden der Perchlorsäurelösung verschieden, bei der sie um 2800 bzw. bei 1700 cm^{-1} zu finden sind. Die Unterschiede müssen auf die abweichenden Verhältnisse bei der Bindung des Wassermoleküls zurückzuführen sein. Dies erklärt sich folgendermaßen:

Die O-Atome der Sulfonsäuregruppe sind kräftigere Akzeptoren als die O-Atome der Perchlorsäure. Dies bewirkt, daß die VOK-Schwingung bei kleineren Wellenzahlen zu beobachten ist. Zu erwarten wäre aber, daß damit die Deformationsschwingung bei noch größeren Wellenzahlen liegt als bei der Perchlorsäure. Dies ist jedoch nicht der Fall. Sie wird vielmehr um 1640 cm^{-1} , d. h. nahezu in der üblichen Lage der Scherenschwingung von Wassermolekülen beobachtet. Dies zeigt, daß der H_3O^+ -Charakter der $\text{---H}^+\text{OH}_2$ -Gruppen in den Säure-Wasser-Brücken kleiner geworden ist. Es handelt sich also bei den OH-Schwingungen um die eines vom Proton beeinflussten Wassermoleküls.

Mit zunehmendem n verschiebt sich diese Bande jedoch von 1640 nach etwa 1710 cm^{-1} . Dies hat folgende Ursachen:

1. In der hochkonzentrierten Säure sind die Wasserstoffbrückenakzeptoren im wesentlichen O-Atome undissoziierter Säuremoleküle. Mit zunehmendem Wassergehalt werden sie durch bessere Akzeptoren, die O-Atome der Anionen abgelöst.
2. Durch die zunehmend polarere Umgebung nimmt das Gewicht der Grenzstruktur II, d. h. der polaren Grenzstruktur zu. Dies führt zu größerem H_3O^+ -Charakter der Schwingung und so zu einer ähnlichen Bandenlage wie im Fall der Perchlorsäure.

b) $n > 1,0$

Die kontinuierliche Absorption ist in Abb. 4.13 gezeigt. Abb. 4.14 zeigt die Absorption bei verschiedenen Wellen-

zahlen und die Extinktion des Kontinuums bezogen auf ein Mol abdissoziierter Protonen.

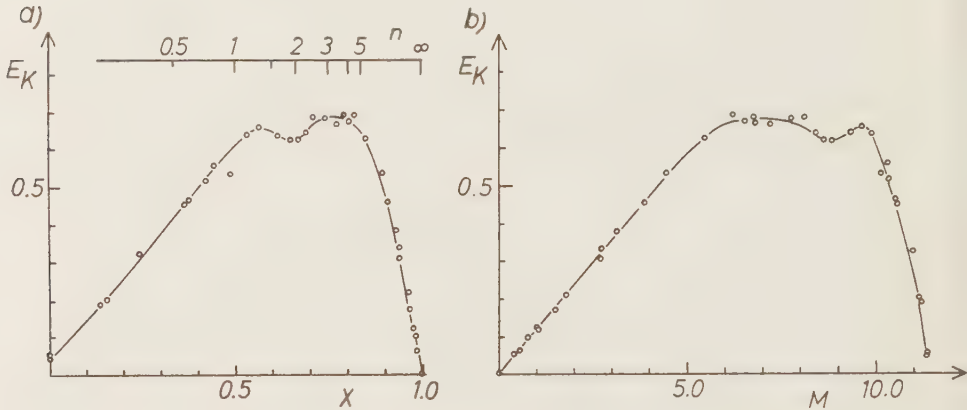


Abb. 4.13: (a) Extinktion des $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Kontinuums in Abhängigkeit von x und n .

(b) Extinktion des $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Kontinuums in Abhängigkeit von der Säuremolarität M .

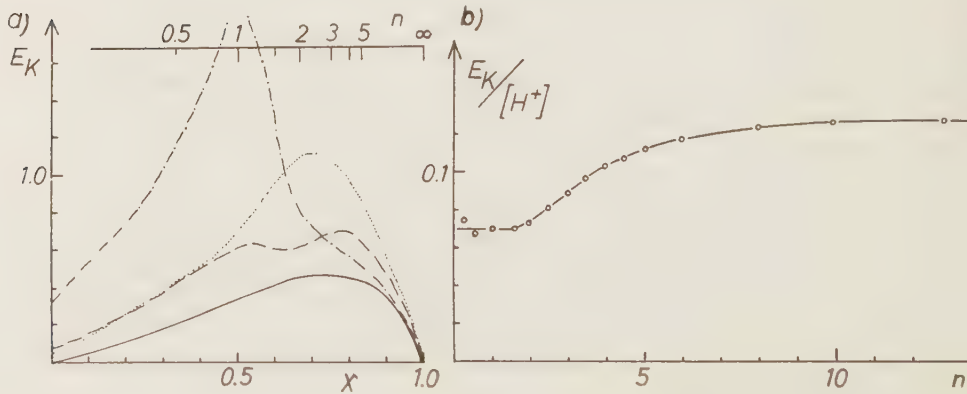


Abb. 4.14: (a) Extinktion des $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Kontinuums bei 2600 cm^{-1} (---), 1900 cm^{-1} (----), 1700 cm^{-1} (.....) und 1450 cm^{-1} (—).

(b) Kontinuumsextinktion pro Mol abdissoziierter Protonen von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bei 1900 cm^{-1} .

Die folgenden Abbildungen wieder folgendes entnehmen:

1. Die kontinuierliche Absorption hat bei allen Wellenzahlenwerten bei etwa $n=3,7$ ein Maximum. Dieses ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der Perchlorsäure.
2. Die Extinktion des Kontinuums pro abdissoziiertem Proton nimmt für n -Werte größer 2 zu, jedoch nicht mehr so stark wie bei der Perchlorsäure, da die Trifluormethansulfonsäure bereits bei $n=2$ eine größere molare Extinktion hat.
3. Die Maxima um $n \approx 1,2$ und $n \approx 2$ bei den verschiedenen Wellenzahlen sind wieder durch Bandenausläufer verursacht.
4. Die breite Bande um 2700 cm^{-1} geht bei Wasserzugabe über $n=1,2$ hinaus wieder zurück.
5. In der Flanke der Bande bei 1710 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen hin erkennt man ab etwa $n=2,4$ das Entstehen einer Bande von schwächer gebundenen Wassermolekülen.
6. Im Bereich der VOH-Schwingungen der Wassermoleküle bildet sich bei 3460 cm^{-1} eine Bande schwächer gebundener Wassermoleküle. Verglichen mit derjenigen der Perchlorsäure liegt sie bei kleineren Wellenzahlen.

Es zeigen sich, verglichen mit den entsprechenden Befunden bei der Perchlorsäure, wesentliche Veränderungen nur in den Punkten 1., 2. und 6.. Alle diese Unterschiede erklären sich durch die Wasserstoffbrücken-Akzeptorstärke der O-Atome der CF_3SO_3^- -Ionen. Es ist hiermit unmittelbar verständlich, daß die VOH-Valenzschwingung der zusätzlich über $n=2$ hinaus vorliegenden Wassermolekülen bei kleineren

Wellenzahlen erscheint, da diese kräftiger an die Anionen gebunden sind (Punkt 6.). Dies gilt analog für die Deformationsschwingung (Punkt 5.). Die Unterschiede bezüglich der Punkte 1. und 2. erklären sich ebenfalls durch die vergleichsweise größere Akzeptorstärke der Anionen. Bei $n=2$ ist die H_5O_2^+ -Gruppierung wegen der größeren Akzeptorstärke der Anionen bereits kräftiger mit der Umgebung verknüpft, was mit einem stärker aufgeweiteten O-O-Abstand verbunden ist. Dies führt zu einer erhöhten molaren Extinktion bereits bei $n=2$ (Punkt 2.). Dies bewirkt auch, daß das Maximum bei $n=4$ nicht mehr so ausgeprägt ist (Punkt 1.).

(v) Zusammenfassung

1. In der wasserfreien Säure beobachtet man kein Kontinuum, d. h. die Brücken zwischen den undissoziierten Säuremolekülen sind nicht leicht polarisierbar.
2. Die Säure-Wasser-Brücken sind leicht polarisierbar. Bei sehr hohen Konzentrationen zeigt sich, daß die Banden nur durch eine $\text{---H}^+\text{OH}_2$ -Gruppierung erklärt werden können, die keinen wesentlichen H_3O^+ -Charakter hat.
3. Die Gruppierungen H_5O_2^+ zeigen auch dann schon größere kontinuierliche Absorption, wenn noch keine weiteren Wassermoleküle anwesend sind, da ihr O-O-Abstand bereits durch kräftigere Wechselwirkung mit den Anionen in ihrer Umgebungsstruktur aufgeweitet ist.

1.1.1.3 Die Schwefelsäure

(i) Allgemeines

Die Schwefelsäure unterscheidet sich von den bisherigen Säuren dadurch, daß sie zweibasig ist. Der pK_a -Wert der ersten Dissoziationsstufe wird mit -3 und der der zweiten durchweg mit etwa 1,2 angegeben (siehe Tab. 2.1). Im wasserfreien und wasserarmen Zustand ist sie stark hygroskopisch.

Da der pK_a -Wert der zweiten Stufe in den Bereich der schwach dissoziierenden Säuren fällt, sollen die Vorgänge bei der zweiten Dissoziationsstufe bei der Diskussion der schwachen Säuren in Kap. IV.4 untersucht werden.

Die Schwefelsäure wurde IR-spektroskopisch ausführlich z. B. von Stopperka (37) untersucht. Das Kontinuum von Lösungen der Schwefelsäure diskutierten Schiöberg et al. (38). Im Folgenden werden die Ergebnisse zeigen, daß durch Verbesserung der Meßgenauigkeit die Vorstellungen dieser Arbeit modifiziert werden müssen.

(ii) Die Spektren

In den Abb. 4.15 (a) und (b) sind die Spektren von Schwefelsäurelösungen unterschiedlicher Konzentration gezeigt. In den Spektren der konzentrierten Lösung findet man die Banden des $O_2S(OH)_2$ -Moleküls, und zwar als charakteristische die $\nu_{as}(SO_2)$ bei 1360 cm^{-1} und die $\nu_{as}(SOH)_2$ bei 960 cm^{-1} . In den Spektren der verdünnten Lösungen sind nur Banden des O_3SOH^- - und des SO_4^{2-} -Ions zu sehen, und zwar die $\nu_e(SO_3)$ und $\nu_s(SO_3)$ bei 1200 bzw. 1050 cm^{-1} sowie die $\nu(S-O)$ bei 890 cm^{-1} (37,38) für das HSO_4^- -Ion und die dreifach entartete $\nu_3(SO_4^{2-})$ bei 1100 cm^{-1} (38).

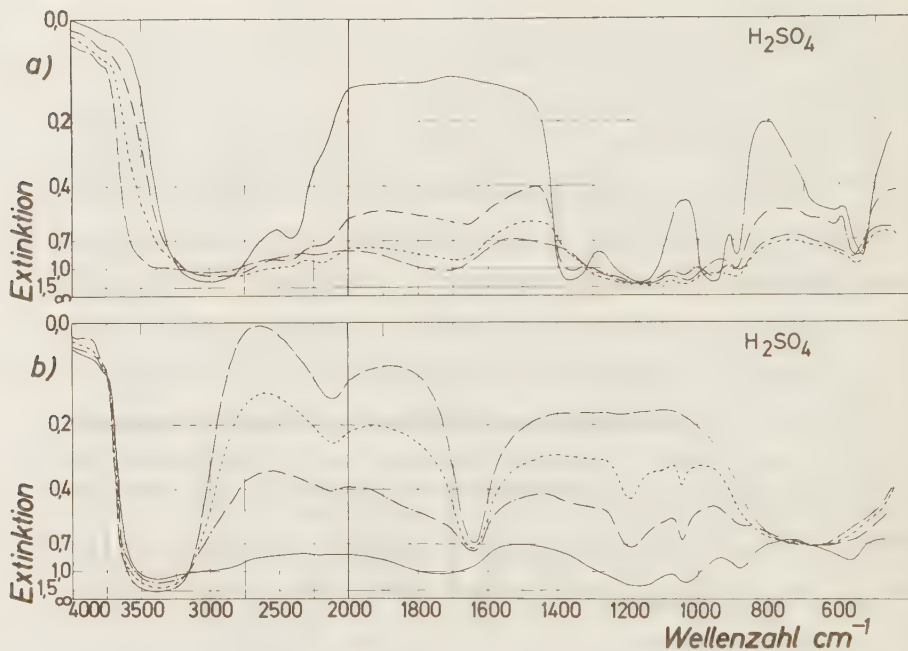


Abb. 4.15: IR-Spektren von wässrigen H_2SO_4 -Lösungen

- (a) — 18,8 M (n=0,0), --- 17,2 M (0,46),
 ----- 15,2 M (1,04), ——— 11,3 M (2,41).
 (b) — 8,6 M (3,97), --- 2,0 M (25,9),
 ----- 0,5 M (109,6) ——— H_2O .

(iii) Der Dissoziationsgrad

Mit zunehmendem Wassergehalt nehmen die Intensitäten der H_2SO_4 -Banden bei 1360 und 960 cm^{-1} ab. Dies zeigt die Ablösung des ersten Protons vom Anion an. Das Entstehen der HSO_4^- -Gruppierung wird parallel hierzu durch das Auftauchen der charakteristischen Banden bei 1050 und 900 cm^{-1} angezeigt. Vollständige Dissoziation ist etwa bei $n=1,6$ erreicht. Eine genaue Untersuchung der Dissoziation der Schwefelsäure an Hand RAMAN-spektroskopischer Messungen liegt

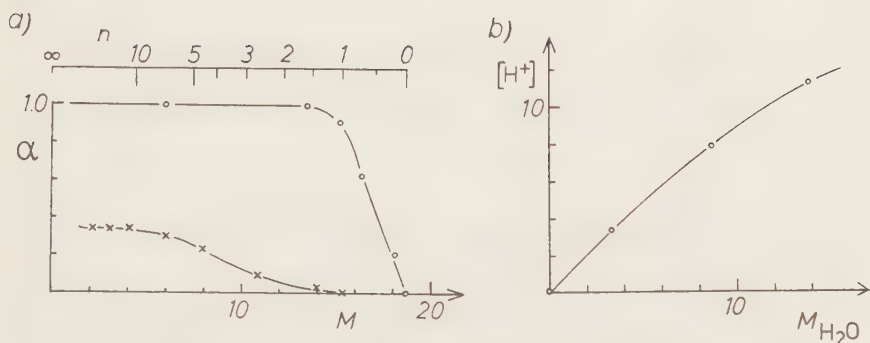


Abb. 4.16: (a) Der Dissoziationsgrad der Schwefelsäure;
 o : 1. Stufe, x : 2. Stufe (nach (39)).
 (b) Die Konzentration abdissoziierter Protonen
 in wässrigen H_2SO_4 -Lösungen in Abhängigkeit von
 der Wassermolarität (nach (39)).

von Young vor (39). In Abb. 4.16 ist nach den Ergebnissen von Young der Dissoziationsgrad der Schwefelsäure und die daraus resultierende Protonenkonzentration gezeigt. Da die Infrarotbanden der Schwefelsäure sehr intensiv sind, ist eine quantitative Auswertung in diesem Fall sehr ungenau. Deshalb werden im Folgenden bezüglich der Dissoziation die Werte von Young übernommen. Man entnimmt der Abbildung, daß einmal die Konzentration abdissoziierter Protonen proportional zur Wasserkonzentration ist (bei hohen Säurekonzentrationen) und daß weiter die Dissoziation bei etwa $n=1,6$ vollständig abgeschlossen ist.

(iv) Das Kontinuum

a) $n < 1,5$

Wie bei allen bisher diskutierten Säuren zeigt sich, daß die Extinktion des Kontinuums linear mit der Wasserkonzentration ansteigt (Abb. 4.17). Dieser lineare Anstieg be-

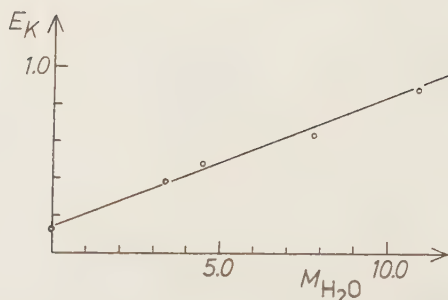


Abb. 4.17: Kontinuum wässriger H_2SO_4 -Lösungen
in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration

sagt, daß die Brücken



leicht polarisierbar sind. Wieder ist die Grenzstruktur, in der das Proton sich am Wasser befindet, stark überwiegend. Die tiefere Mulde des Protonenpotentials in dieser Brücke liegt also am Wassermolekül. Die zweite Dissoziationsstufe liefert in diesem Konzentrationsbereich noch keine nennenswerten Beiträge, denn der SO_4^{2-} -Ionenanteil liegt noch unter 3% der Gesamtkonzentration der Schwefelsäure.

Im Bereich der VOH-Schwingungen um 3000 cm^{-1} überlagern sich die OH-Valenzschwingungen der obigen Gruppierung mit denen der Schwefelsäure. Im Bereich der Deformationsschwingungen ist die Bande der Wassermoleküle bei 1650 cm^{-1} zu sehen. Sie wandert mit zunehmendem n nach größeren Wellenzahlen und liegt für $n=1$ bei 1710 cm^{-1} . Demnach ist das Hydratationsverhalten der Schwefelsäure in diesem Hydrationsbereich analog dem der Trifluormethansulfonsäure. Bei sehr hohen Konzentrationen schwingen die Wassermoleküle in der Wasser-Säure-Brücke als Individuen und mit zunehmendem

n gewinnt die Schwingung an H_2O^+ -Charakter (siehe analoge Diskussion bei der Trifluormethansulfonsäure).

b) $n > 1,0$

Den Verlauf der kontinuierlichen Absorption in Abhängigkeit vom Molenbruch x , der Molarität M und dem Molverhältnis von Wasser zu Säure n zeigen die Abb. 4.18 (a) und (b).

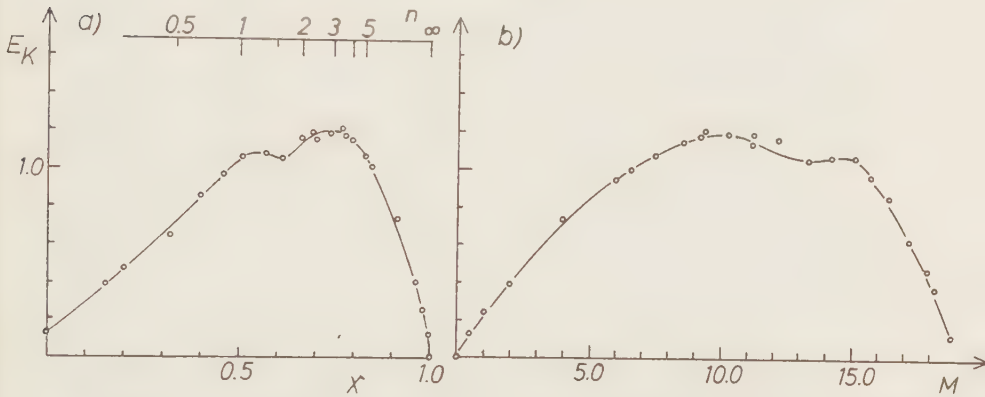


Abb. 4.18: Das H_2SO_4 -Kontinuum in Abhängigkeit von x , n (a) und M bei 1900 cm^{-1} (b)

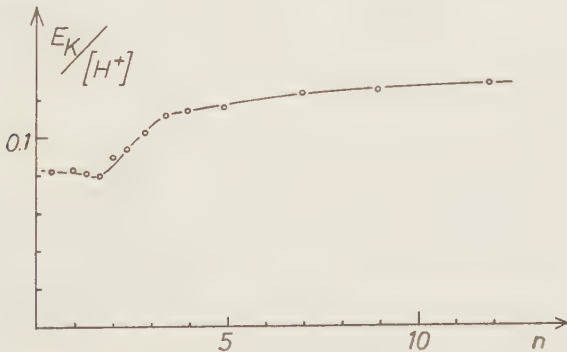


Abb. 4.19: Die Kontinuums-extinktion von H_2SO_4 -Lösungen pro Mol abdissoziierter Protonen (1900 cm^{-1}).

Ferner ist in Abb. 4.19 die Extinktion pro abdissoziiertem Mol Protonen in Abhängigkeit von n aufgetragen. Dabei ist natürlich auch die zweite Dissoziationsstufe mit berücksichtigt. Man entnimmt diesen Abbildungen wieder folgendes:

1. Die kontinuierliche Absorption hat bei etwa $n=3$ ein Maximum; d. h. im Vergleich mit den bisher besprochenen Säuren ist dieses Maximum nach kleineren n -Werten verschoben. Außerdem ist es weniger ausgeprägt.
2. Die Extinktion des Kontinuums pro abdissoziiertem Proton nimmt für n -Werte größer als 2 noch zu, jedoch nicht mehr so stark wie bei der Trifluormethansulfonsäure, denn die Schwefelsäure hat bereits bei $n=2$ eine größere molare Extinktion.
3. Das zusätzliche Maximum bei etwa $n=1,2$, das sich in der Auswertung bei 1900 cm^{-1} wieder zeigt, rührt von dem Bandenausläufer der ν_{OH} -Schwingung der Säure-Wasser-Brücke her.
4. Wie bereits erwähnt, überlagern sich die ν_{OH} -Schwingungen der vorliegenden Moleküle und Gruppierungen so stark im Bereich von $3200 - 2500\text{ cm}^{-1}$, daß eine Aussage über diesen Bereich nicht möglich ist für $n < 1$.
5. In der Flanke der Deformationschwingungsbande des in Säure-Wasser-Brücken vorliegenden Wassers bei 1710 cm^{-1} erkennt man nach kleinen Wellenzahlen zu ab etwa $n=3,4$ das Entstehen einer Bande schwächer gebundener Wassermoleküle.
6. Im Bereich der ν_{OH} -Schwingungen der Wassermoleküle bildet sich ab $n \approx 3,5$ die Bande dieser schwächer gebundenen

Wassermoleküle. Sie liegt bei 3300 cm^{-1} , also verglichen mit der Trifluormethansulfonsäure bei kleineren Wellenzahlen.

Es zeigen sich, verglichen mit den entsprechenden Befunden der oben besprochenen Säuren, wesentliche Unterschiede nur in den Punkten 1., 2., 5. und 6.. Alle diese Befunde erklären sich durch die größere Wasserstoffbrückenakzeptorstärke der O-Atome in den O_3SOH^- -Ionen und durch die zusätzliche OH-Gruppe. Es ist verständlich, daß die OH-Valenzschwingung der zusätzlichen Wassermoleküle bei 3380 cm^{-1} erscheint, denn diese werden kräftiger gebunden (Punkt 6.). Sowohl diese als auch die entsprechende Scherenschwingungsbande werden jedoch nicht bei $n \approx 2,4$, sondern erst ab etwa $n=3,5$ sichtbar (Punkte 5. und 6.). Dies erklärt sich dadurch, daß zunächst noch ein Wassermolekül an die zusätzliche OH-Gruppe des O_3SOH^- -Ions gebunden wird. Die Unterschiede in den Punkten 1. und 2. erklären sich ebenfalls mit der weiter gestiegenen Akzeptorstärke des Anions. Die Extinktion pro Mol abdissoziierter Protonen ist bereits bei $n=2$ größer als in den oben diskutierten Säuren, da die H_5O_2^+ -Brücken hier stärker an ihre Umgebung angebunden sind. Dies führt dazu, daß der Verdünnungseffekt schon bei kleineren n -Werten überwiegt, d. h. das Maximum des Kontinuums zeigt sich schon bei n -Werten, die kleiner sind als 4.

In Abschnitt IV.4 wird gezeigt, daß auch Wasserstoffbrücken zwischen HSO_4^- -Ion und Wasser einen schwachen Beitrag zum IR-Kontinuum liefern. Dieser Beitrag sollte den berechneten Wert der molaren Extinktion pro Proton fälsch-

lich erhöhen. Dies ist jedoch - wie der Vergleich mit den anderen Säuren zeigt - nicht der Fall. Hierzu ist zu sagen, daß dieser Beitrag bei hohen Verdünnungen im Vergleich zum Beitrag der abdissoziierten Protonen im H_5O_2^+ relativ klein ist (etwa 10%) und daß bei hohen Konzentrationen die molare Extinktion dieser Brücken erheblich kleiner ist. In beiden Konzentrationsbereichen macht sich dieser Beitrag daher im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht bemerkbar.

(v) Zusammenfassung

1. Die wasserfreie Säure zeigt ein schwaches Kontinuum, das auf polarisierbare Säure-Säure-Brücken schließen läßt.
2. Die Säure-Wasser-Brücken, die bei hohen Konzentrationen vorliegen, sind polarisierbar. Das Proton ist in diesen Brücken überwiegend auf der Seite des Wassermoleküls.
3. Die Akzeptorstärke der Anionen ist im Vergleich mit den bisher besprochenen Säuren noch weiter angestiegen.

IV.3.1.4 Die Selensäure

(i) Allgemeines

Die Selensäure ist ebenso wie die Schwefelsäure zweibasig. Der pK_a -Wert der ersten Stufe wird mit 0,2 und der der zweiten mit 2,0 angegeben (Tab. 2.1). Ihre chemischen Eigenschaften sind denen der Schwefelsäure sehr ähnlich. Die Vorgänge bei der zweiten Stufe werden zusammen mit denen der schwachen Säuren in Kap. IV.4 diskutiert. Eine ausführ-

liche Diskussion von RAMAN- und IR-Spektren der Selensäure stammt von Paetzold und Amoulong (40). Die kontinuierliche Absorption wird in diesen Arbeiten jedoch nicht erörtert.

(ii) Die Spektren

Die Abb. 4.20 zeigt IR-Spektren wässriger Selensäurelösungen. In den Spektren der hochkonzentrierten Säure sind die Banden der undissoziierten Säure $\text{O}_2\text{Se}(\text{OH})_2$ bei 975 cm^{-1} (ν_{as} der SeO_2 -Gruppe), 925 cm^{-1} (ν_{s} der SeO_2 -Gruppe) und bei 775 cm^{-1} (ν_{as} der $\text{Se}(\text{OH})_2$ -Gruppe) zu sehen (38,40).

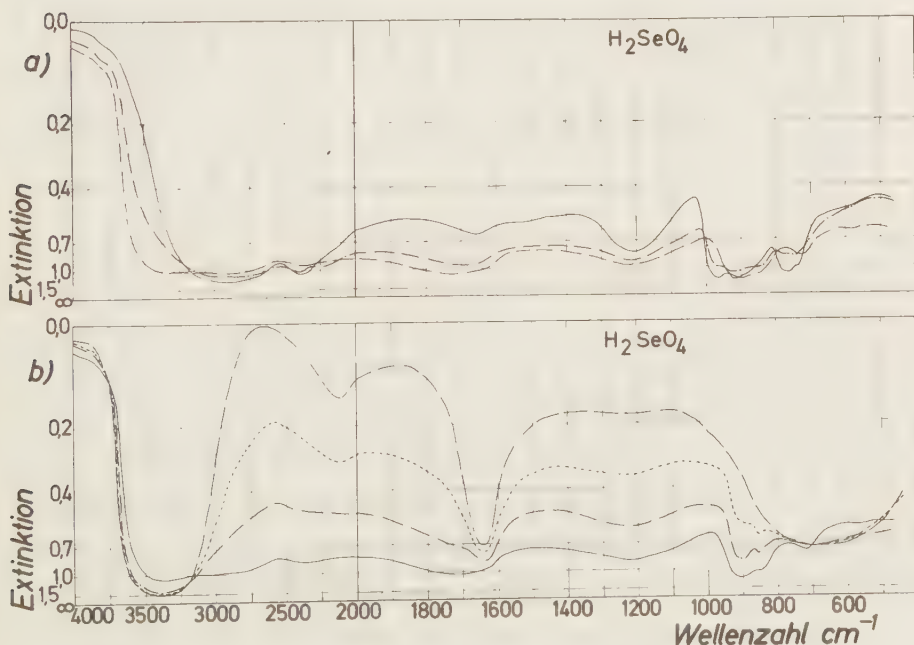


Abb. 4.20: IR-Spektren wässriger Selensäurelösungen

(a) — 19,2 M (n=0,25), — — 15,8 M (0,89), — · — 10,3 M (2,68)
 (b) — 8,8 M (3,55), — — 2,9 M (16,6), - - - - 0,9 M (61,0)
 — — — H_2O

Die Banden des O_3SeOH^- -Ions der dissoziierten Säure zeigen sich bei 920 cm^{-1} (ν_e der SeO_3 -Gruppe), 750 cm^{-1} ($\nu_{\text{Se-O}}$) und die des SeO_4^{2-} -Ions in verdünnten Lösungen bei 860 cm^{-1} .

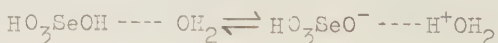
(iii) Der Dissoziationsgrad

Man kann dem Verschwinden der 975 cm^{-1} -Bande der undissoziierten Säure entnehmen, daß bei etwa $n=2,0$ die erste Stufe der Säure praktisch vollständig dissoziiert ist. Bei Paetzold (40) wird der Wert etwas höher (2,2) geschätzt. Eine quantitative Auswertung der Banden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades ist wegen der großen Überlappung der einzelnen Banden zu ungenau und konnte auch mit RAIAN-Messungen nicht durchgeführt werden (40). Daher ist im Folgenden die Angabe von Extinktionswerten pro Mol abdissoziierter Protonen nicht möglich.

(iv) Das Kontinuum

a) $n < 2,0$

Abb. 4.21 zeigt, daß die Extinktion des Kontinuums der Selensäure im Bereich hoher Säurekonzentrationen praktisch linear mit der Wasserkonzentration ansteigt. Der nicht verschwindende Achsenabschnitt erklärt sich durch Brückenbildung zwischen Säuremolekülen. Mit zunehmender Wasserkonzentration nimmt die Extinktion des Kontinuums und auch die Konzentration abdissoziierter Protonen zu. Es bilden sich leicht polarisierbare Brücken zwischen Säure- und Wassermolekülen



Die Tatsache, daß vollständige Dissoziation der ersten Stufe bei größerem Wasser zu Säure Verhältnis erfolgt als bei der Schwefelsäure, läßt den Schluß zu, daß das Gewicht der linken Grenzstruktur dieser Brücke vergleichsweise größer geworden ist. Die tiefere Mulde des Protonenpotentials in der Brücke liegt aber immer noch auf der Seite des Wassermoleküls.

Im Bereich der ν_{OH} -Schwingungen überlagern sich wie bei der Schwefelsäure OH -Valenzschwingung der Säure und die der obigen Säure-Wasser-Brücke. Für kleine n -Werte ist im Bereich der Scherenschwingung des Wassers zunächst die breite Bande der Wassermoleküle in der Brücke bei 1650 cm^{-1} zu sehen, also an der Stelle der Scherenschwingung des reinen Wassers.

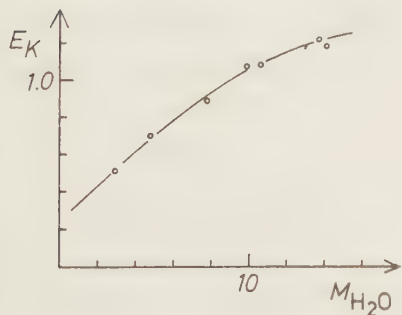


Abb. 4.21: Selensäurekontinuum in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration.

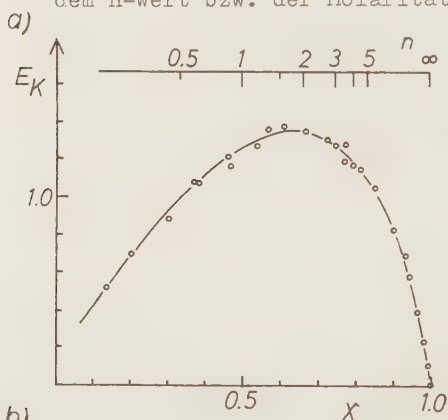
Sie verschiebt sich bei weiterer Wasserzugabe zu größeren Wellenzahlen und hat bei $n=1$ etwa 1700 cm^{-1} erreicht, was wieder wie bei den oben besprochenen Säuren auf zunehmenden H_3O^+ -Charakter der Schwingung schließen läßt.

Der Bereich um 1200 cm^{-1} , in dem man die symmetrische Deformationsschwingung des H_3O^+ -Ions erwartet, ist bei der Selensäure als einziger von den bisher diskutierten nicht von Säure- oder Anionbanden überlagert (Abb. 4.20). Es zeigt

sich dort in den hochkonzentrierten Lösungen ein breite Bande, deren Intensität jedoch mit zunehmendem Wassergehalt abnimmt. Sie kann demnach nicht einem H_3O^+ -Ion zugeordnet werden, da sonst ihre Intensität zunehmen müßte, sondern vielmehr den δOH -Schwingungen der undissoziierten Säure. Es liegt in den Lösungen also kein eigenständig schwingendes H_3O^+ -Ion vor.

b) $n > 1,0$

Die Abb. 4.22 (a) und (b) zeigen den Verlauf der kontinuierlichen Absorption in Abhängigkeit vom Molenbruch x , dem n -Wert bzw. der Molarität. Die Abbildungen zeigen in



Analogie zu den bisher besprochenen Säuren HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und Schwefelsäure wieder die folgenden Punkte:

Abb. 4.22 (a): Das Selensäurekontinuum bei 1900 cm^{-1} in Abhängigkeit von x und n .

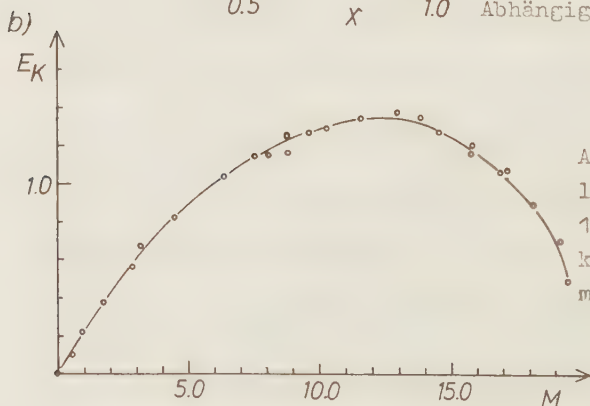


Abb. 4.22 (b): Das Selensäurekontinuum bei 1900 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Säuremolarität M .

1. Das Kontinuum bei 1900 cm^{-1} zeigt bei etwa $n=2$ ein breites, wenig ausgeprägtes Maximum.
2. Die Extinktion pro Mol dissoziierter Protonen läßt sich wegen des fehlenden Dissoziationsgrades nicht bestimmen.
3. Ein zusätzliches Maximum bei $n \approx 1,2$ läßt sich nicht mehr erkennen.
4. Über die νOH -Schwingungen im Bereich um $n=1$ ist ebenso wie bei der Schwefelsäure wegen der störenden OH-Banden der zweiten OH-Gruppe keine Aussage möglich.
5. Ab etwa $n=3,5$ entsteht in der Flanke der 1700 cm^{-1} -Bande der Wassermoleküle, die durch das fluktuierende Proton beeinflusst werden, eine Bande schwächer gebundener Wassermoleküle bei etwa 1630 cm^{-1} .
6. Bei den gleichen n -Werten beginnt die νOH -Bande dieser Wassermoleküle um 3350 cm^{-1} zu entstehen; sie liegt also bei kleineren Wellenzahlen als bei der Schwefelsäure und geht mit zunehmender Verdünnung in die Bande des reinen Wassers über.

Im Vergleich mit der Schwefelsäure zeigen sich Unterschiede nur in den Punkten 1., 3. und 6.. Die weiter vergrößerte Akzeptorstärke der HSeO_4^- -Ionen ist wieder Ursache dieser Unterschiede. Die wieder zu kleineren Wellenzahlen verschobene νOH -Bande der über $n=2$ hinaus vorliegenden Wassermoleküle weist ebenso darauf hin (Punkt 6.) wie die Beobachtungen in den Punkten 1. und 3.: Die größere Akzeptorstärke verschiebt das Maximum, das bei der Perchlorsäure noch bei $n=4$ gelegen hatte, zunehmend zu kleineren n -Werten.

Die H_5O_2^+ -Gruppierungen werden nämlich durch stärkere Bindung an die Anionen schon so aufgeweitet, daß sie auch ohne Bindung an weitere Wassermoleküle praktisch maximale Absorption zeigen, also schon bei $n \approx 2$. Das zusätzliche Maximum bei etwa $n=1,2$ war bei den bisher diskutierten Säuren auf die Ausläufer der VOH -Banden zurückgeführt worden; hier wird es durch das Maximum bei $n=2$ vermutlich verdeckt.

(v) Zusammenfassung

1. In der wasserfreien Säure zeigt sich ein schwaches Restkontinuum, das auf Brücken zwischen den Säuremolekülen schließen läßt.
2. Die Brücken zwischen Wasser und Säure sind polarisierbar. Die Bandenlage der δOH -Schwingungen zeigt, daß bei sehr kleinen n -Werten eine $\text{---H}^+\text{OH}_2$ -Gruppe vorliegt, die keinen wesentlichen H_3O^+ -Charakter hat.
3. Der Konzentrationsverlauf der Bandenintensität der Bande bei 1200 cm^{-1} zeigt, daß diese der δOH -Schwingung der Säureassoziate zuzuschreiben ist. Es handelt sich nicht um eine symmetrische Deformationsschwingung von H_3O^+ -Ionen.
4. Die kontinuierliche Absorption zeigt bereits bei $n \approx 2$ ihr Maximum, was auf eine weiter angestiegene Akzeptorstärke der Anionen schließen läßt.

(i) Allgemeines

Der pK_a -Wert der Benzolsulfonsäure wird mit 0,7 angegeben (Tab. 2.1). Da die reine Säure einen Schmelzpunkt von 52,6 °C hat, wurden die Messungen bei 55 °C durchgeführt.

(ii) IR-Spektren

Eine Auswahl von Spektren wässriger Benzolsulfonsäurelösungen ist in Abb. 4.23 gezeigt.

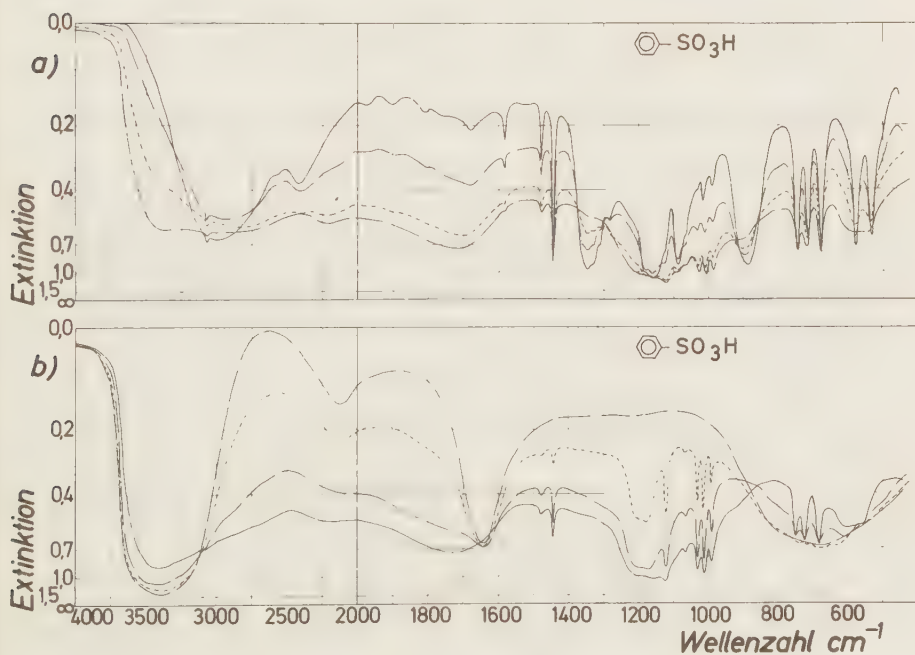


Abb. 4.23: IR-Spektren wässriger Benzolsulfonsäurelösungen
 (a) — 3,5 M ($n \approx 0,0$), --- 8,1 M (0,3), - - - 7,6 M (0,9)
 — 6,6 M (2,5).
 (b) — 5,8 M (3,5), --- 3,4 M (10,3), - - - 1,0 M (52,6)
 — H_2O .

Charakteristische Banden der Säure liegen bei 1350 cm^{-1} (ν_{as} der SO_2 -Gruppe der undissoziierten Säure) und 900 cm^{-1} ($\nu_{\text{S-O}}$ der undissoziierten Säure). Diese Banden sind in den verdünnten Lösungen nicht mehr zu sehen; die Säure ist dann praktisch vollständig dissoziiert. Charakteristische Banden der dissoziierten Säure finden sich um 1200 cm^{-1} als Dublett und bei 1035 cm^{-1} . Es handelt sich dabei um die ν_{e}^- und die ν_{s}^- -Bande der SO_3^- -Gruppe (36).

(iii) Der Dissoziationsgrad

Qualitativ läßt sich den Spektren schon an Hand der Banden der undissoziierten Säure entnehmen, daß bei etwa $n=5$ die Dissoziation praktisch vollständig ist. Das Ergebnis der quantitativen Auswertung der 900 cm^{-1} -Bande ergibt den in Abb. 4.24 gezeigten Verlauf des Dissoziationsgrades. Dazu ist noch die Konzentration abdissoziierter Protonen in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration bei hohen Säurekonzentrationen gezeigt.

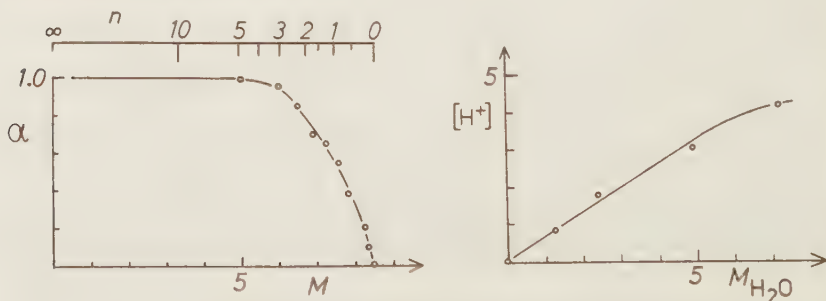


Abb. 4.24: (a) Dissoziationsgrad der Benzolsulfonsäure in Abhängigkeit von M und n .

(b) Konzentration abdissoziierter Protonen in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration.

Das Restkontinuum, das sich in dem nicht verschwindenden Achsenabschnitt der Abb. 4.25 zeigt, ist sicher auf die bei der Auswertung störenden Banden in diesem Wellenzahlenbereich zurückzuführen (Abb. 4.23).

b) $n > 2,0$

Die kontinuierlich Absorption der Benzolsulfonsäure hat bei 1900 cm^{-1} den Verlauf der Abb. 4.26.

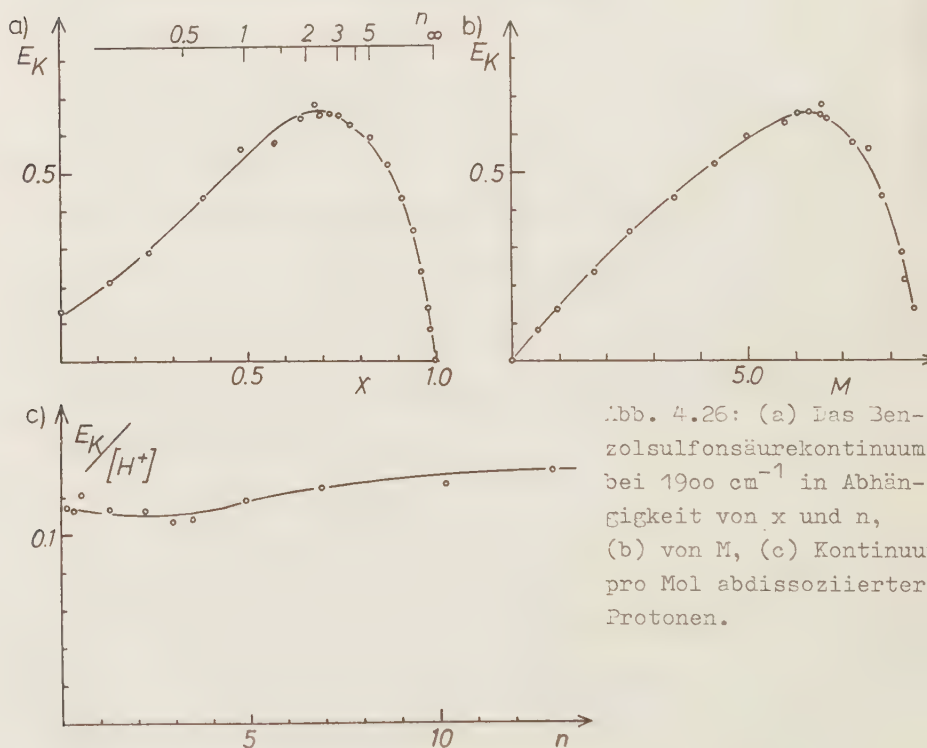


Abb. 4.26: (a) Das Benzolsulfonsäurekontinuum bei 1900 cm^{-1} in Abhängigkeit von x und n , (b) von M , (c) Kontinuum pro Mol abdissoziierter Protonen.

Dieser Abbildung und den Spektren (Abb. 4.23) sind die folgenden Eigenschaften des Kontinuums und der Banden zu entnehmen:

1. Das Kontinuum hat bei etwa $n=2,5$ ein breites Maximum.
2. Die Extinktion pro Mol abdissoziierter Protonen bei $n=2$ ist schon fast so groß wie die relativ kräftig gebundener $H_5O_2^+$ -Gruppierungen (Bei der Berechnung dieser Größe wurde die Restabsorption der Säure ihrem Anteil nach berücksichtigt.).
3. Ein zusätzliches Maximum bei $n \approx 1,2$ wird nicht beobachtet.
4. Die VOH-Bande der Wassermoleküle der Säure-Wasser-Gruppierung geht ab $n \approx 1$ zurück.
5. In der Flanke der 1710 cm^{-1} -Bande entsteht nach kleineren Wellenzahlen hin die Bande schwächer gebundener Wassermoleküle; sie ist ab etwa $n=3$ sichtbar.
6. Die VOH-Bande dieser Wassermoleküle liegt um 3380 cm^{-1} .

Der Vergleich der Beobachtungen 1., 2., 5. und 6. mit denen der oben diskutierten Säuren zeigt, daß die Akzeptorstärke wiederum angestiegen ist. Denn einmal ist die vollständige Dissoziation erst dann erreicht, wenn etwa 3 Mol Wasser pro Mol Säure in der Lösung sind; weiter ist (Punkt 2.) die gebildete $H_5O_2^+$ -Gruppierung auch ohne zusätzliche Wassermoleküle schon so stark an ihre Umgebung gebunden, wie dies bei der Perchlorsäure zum Beispiel erst bei $n=4$ der Fall ist. Außerdem zeigt die Lage der Banden des über $n=2$ hinaus vorliegenden Wassers ebenfalls die stärkere Bindung an die Umgebung an.

(v) Zusammenfassung

1. Die Säure-Wasser-Brücken sind leicht polarisierbar.
2. Die Anionen haben eine vergleichsweise abermals erhöhte Akzeptorstärke.

IV.3.1.6 Die Salpetersäure

(i) Allgemeines

Der pK_s -Wert der Salpetersäure wird mit $-1,34$ angegeben (Tab. 2.1). Die leichte Braunförbung der rauchenden Säure hat wegen der geringen Konzentration dieser Verunreinigung keinen merklichen Einfluß auf die Spektren.

(ii) Die Spektren

In Abb. 4.27 ist eine Auswahl von Spektren wässriger Salpetersäurelösungen verschiedener Konzentration zu sehen.

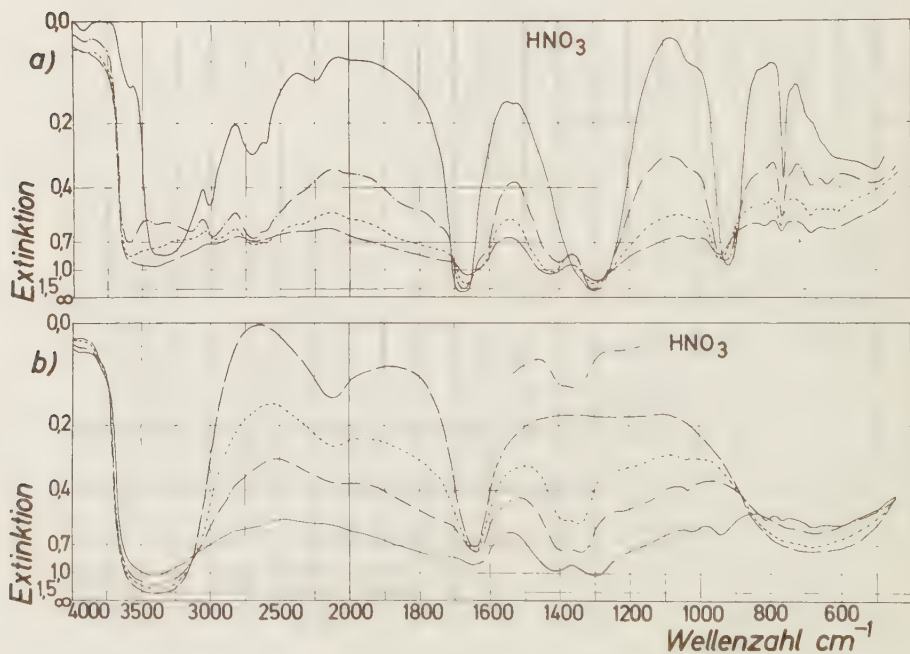


Abb. 4.27: IR-Spektren wässriger Salpetersäurelösungen

(a) — 23,7 M ($n=0,1$), --- 20,3 M (0,53), ---- 16,0 M (1,34),
— 13,3 M (2,13)

(b) — 9,8 M (3,79), --- 2,4 M (21,8), ---- 1,2 M (45,3),
— H₂O, --- Na-Salzlösung.

Man sieht an der Bande bei 3570 cm^{-1} im Spektrum der konzentriertesten Säure, daß diese noch Spuren von Wasser enthält. Die charakteristischen Banden des Säuremoleküls liegen bei 1670 cm^{-1} (ν_{as} der NO_2 -Gruppe), 1300 cm^{-1} (ν_{s} der NO_2 -Gruppe), 925 cm^{-1} ($\nu_{\text{H-O}}$) und 765 cm^{-1} (γ -Schwingung des gesamten Moleküls). In den verdünnten Lösungen ist um $1300 - 1440\text{ cm}^{-1}$ die Valenzschwingung des NO_3^- -Ions zu sehen, deren Entartung sichtlich aufgehoben ist.

(iii) Der Dissoziationsgrad

Mit Hilfe der Banden bei 925 und 765 cm^{-1} des O_2NOH -Moleküls wurde der Dissoziationsgrad der Salpetersäure quantitativ bestimmt. Er stimmt für beide Banden überein und ist in Abb. 4.28 gezeigt. Die Übereinstimmung mit den von Young (39) aus RAMAN-Messungen gewonnenen Werten ist gut. Es ist deutlich sichtbar, daß im Vergleich mit den bisher besprochenen Säuren die Dissoziation bei vergleichbarer

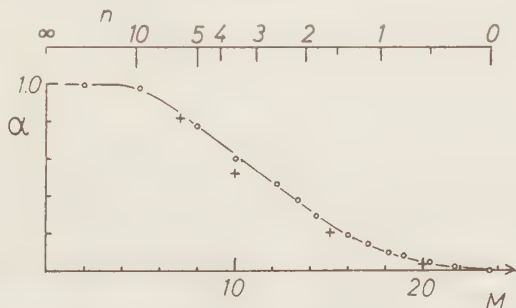


Abb. 4.28: Dissoziationsgrad der Salpetersäure
+ aus (39)

Konzentration wesentlich geringer ist. Während bisher alle Säuren bei spätestens etwa 3,0 Mol Wasser pro Mol Säure ihr

Proton der 1. Stufe vollständig abgegeben haben, sind bei der Salpetersäure noch in Lösungen mit $n \approx 9$ an Hand der Banden Spuren nicht dissoziierter Säure nachweisbar. In Abb. 4.29 ist die Konzentration abdissoziierter Protonen gegen die Wassermolarität aufgetragen. Der nicht lineare Verlauf erklärt sich durch die Verschiebung des Gewichts der Grenzstrukturen in der Säure-Wasser-Brücke. Wie man der Abbildung entnehmen kann, nimmt das Gewicht derjenigen Struktur, die das Proton auf der Seite des Wassers hat, zu, da bei Wasserzugabe immer relativ mehr Protonen vom Säuremolekül abdissoziieren.

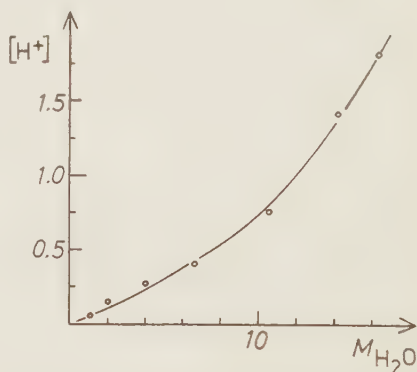
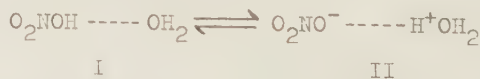


Abb. 4.29: Konzentration abdissoziierter Protonen der Salpetersäure in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration

(iv) Das Kontinuum

a) $n < 2,0$

In Abb. 4.30 ist die bei 1900 cm^{-1} gemessene Absorption gegen die Wasserkonzentration der hochkonzentrierten Lösungen aufgetragen. Der lineare Zusammenhang zeigt wieder, daß die Säure-Wasser-Brücken



leicht polarisierbar sind. Die wasserfreie Säure hat kein Restkontinuum; zwischen den Säuremolekülen bilden sich also

keine Brücken, die bei 1900 cm^{-1} zur Absorption beitragen. In den sich bildenden Säure-Wasser-Brücken ist das Gewicht der Grenzstruktur I mit den Proton am Anion weit größer als das der Grenzstruktur II. Die Zunahme des Gewichts der Grenzstruktur II zwischen $n=0$ und $n=1$ erklärt sich durch die zunehmend polarere Umgebung der Brücke (35). Das Potential des Brückenprotons am Wassermolekül wird dadurch abgesenkt. Dies zeigt sich auch darin, daß die N-O-Bindung etwas

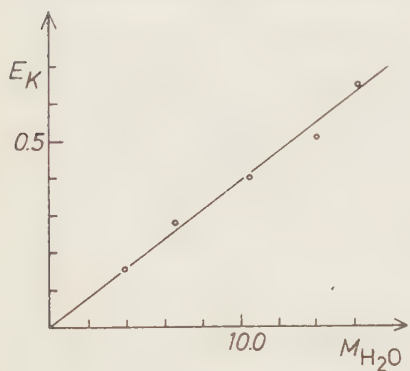


Abb. 4.30: Das Kontinuum hochkonzentrierter wässriger HNO_3 -Lösungen in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration.

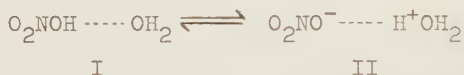
größeren Doppelbindungscharakter erhält, was durch die Verschiebung dieser Schwingung von 925 nach 940 cm^{-1} angezeigt wird.

Im Bereich der ν_{OH} -Schwingungen des Wassers ist mit zunehmendem Wassergehalt die Intensitätszunahme der Bande bei 3580 cm^{-1} deutlich zu sehen, während die Bande der OH-Valenzschwingung der Säuremoleküle bei 3350 cm^{-1} verschwindet. Bei $n=1$ ist sie nicht mehr als Bande zu beobachten, denn alle Salpetersäuremoleküle bilden nun Säure-Wasser-Gruppen, in denen die Wasserstoffbrücken die kontinuierliche Absorption von 3500 cm^{-1} bis hin zu kleineren Wellenzahlen verursachen. Die Scherenschwingung dieser

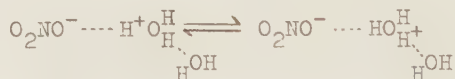
Wassermoleküle taucht bei 1615 cm^{-1} in der Flanke der 1670 cm^{-1} -Bande des HNO_3 -Moleküls auf. Die Lage dieser Banden zeigt an, daß die Wassermoleküle der Säure-Wasser-Brücke nur sehr schwach an ihre Umgebung gebunden sind. Die O-Atome der undissoziierten Säuremoleküle sind also schwache Akzeptoren.

b) $n > 1$

Die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von n (Abb. 4.28) zeigt, daß die Ablösung des Protons vom Anion über $n=1$ hinaus mit zunehmendem Wassergehalt zunimmt. Dies beruht darauf, daß zunehmende Anwesenheit von Wassermolekülen das Gleichgewicht der Brücke



zugunsten der Grenzstruktur II verschiebt (35). Die weitere Zunahme der Extinktion des Kontinuums (Abb. 4.31) zeigt, daß sich nun ein anderer Typ polarisierbarer Brücken bilden muß. Es entstehen beim Übertritt des Protons in seine Solvatstruktur H_5O_2^+ -Brücken im folgenden Gleichgewicht:



Die Verschiebung dieses Gleichgewichts nach rechts ist mit der vollständigen Dissoziation praktisch erst bei etwa $n=12$ abgeschlossen. Dann ist auch die molare Extinktion des Kontinuums bezogen auf die abdissoziierten Protonen gleich derjenigen, die bei den anderen Säuren der des H_5O_2^+ entspricht.

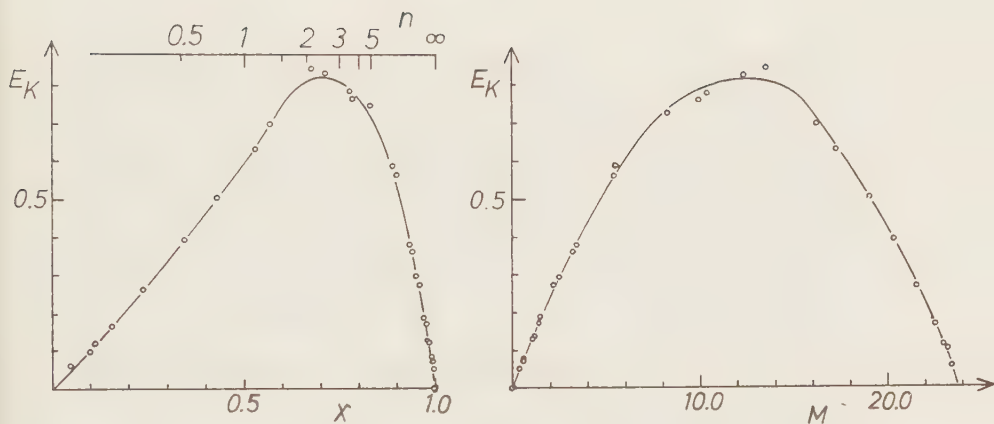


Abb. 4.31: (a) Das Salpetersäurekontinuum bei 1900 cm^{-1} in Abhängigkeit von x und n , (b) von der Molarität M .

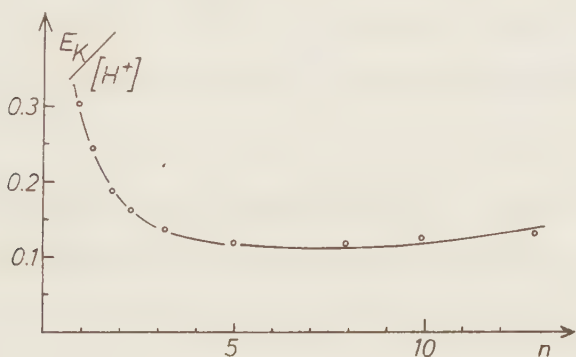


Abb. 4.32: Das Salpetersäurekontinuum bei 1900 cm^{-1} in Abhängigkeit von n .

Die Konzentrationsabhängigkeit des Kontinuums der Salpetersäure ist in Abb. 4.31 gezeigt. Bezogen auf ein Mol abdissoziierter Protonen hat das Kontinuum bei 1900 cm^{-1} den Verlauf der Abb. 4.32. Der starke Anstieg der Größe $E_K/[H^+]$ mit kleiner werdendem n ist auf die Veränderung des Gewichtes der Grenzstrukturen in den Säure-Wasser-Brücken zurückzuführen, die schon in Abb. 4.29 zu erkennen war. Kleine Ver-

Änderungen in diesem Gewicht machen sich hier deshalb so stark bemerkbar, weil die Bezugsgröße - die Zahl abdissoziierter Protonen - als kleine Zahl durch diese Gewichtsveränderung stärker betroffen ist.

Den Spektren (Abb. 4.27) und den Abbildungen 4.31 und 4.32 lassen sich die folgenden Punkte entnehmen:

1. Das Maximum der kontinuierlichen Absorption liegt bei etwa $n=2,5$.
2. Die Extinktion pro Mol abdissoziierter Protonen erreicht nach Dissoziation aller Protonen den gleichen Wert der oben diskutierten Säuren vergleichbarer Konzentration.
3. Zusätzliche Maxima im Verlauf der kontinuierlichen Absorption treten nicht auf.
4. In den Lösungen mit ausreichender Anionkonzentration ($n \approx 5$) ist im ν_{OH} -Schwingungsbereich die Bande relativ stark gebundener Wassermoleküle bei 3390 cm^{-1} zu sehen.
5. Die entsprechende Deformationsschwingung läßt sich wegen der störenden $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ -Bande der noch anwesenden HNO_3 -Moleküle nicht genau lokalisieren.
6. Die Entartung der $\nu_3(\text{NO}_3)$ -Valenzschwingung des Anions nimmt mit zunehmender Verdünnung zu.

Alle Punkte weisen darauf hin, daß das Nitrat-Ion ein im Vergleich mit den bisher angetroffenen Anionen noch stärkerer Wasserstoffbrückenakzeptor ist.

Die Lage des Maximums der kontinuierlichen Absorption bei $n \approx 2,5$ (Punkt 1.) läßt sich damit erklären, daß dort die Ausbildung des Gleichgewichts zwischen H_5O_2^+ - und Säure-

Wasser-Zucker zu maximaler kontinuierlicher Absorption führt. Weitere Wasserzugabe verstärkt zwar die H_5O_2^+ -Bildung, aber wegen der großen Akzeptorstärke der NO_3^- -Ionen nicht so sehr, daß die Gesamtextinktion weiter steigt. Es kommt wegen dieses Gleichgewichtes auch nicht zur Ausbildung extremer Konzentrationen von $\text{---H}^+\text{OH}_2$ -Gruppierungen, die für die zusätzlichen Maxima des Kontinuums (z. B. bei HClO_4 -Lösungen) verantwortlich waren.

Wie bereits erwähnt, sind die O-Atome der undissoziierten Säure extrem schwache Wasserstoffbrückenakzeptoren. Die VOH -Schwingung der an diese gebundenen H_2O -Moleküle liegt bei 3580 cm^{-1} (Abb. 4.27). Mit zunehmender NO_3^- -Ionenkonzentration taucht bei 3390 cm^{-1} eine VOH -Schwingung von kräftiger gebundenen Wassermolekülen auf. Bei diesen kann es sich nur um solche handeln, die an die O-Atome von NO_3^- -Ionen gebunden sind. Die Lage dieser Bande zeigt, daß diese O-Atome weit bessere Akzeptoren sind als diejenigen der undissoziierten Säure. Mit zunehmendem n verschiebt sich das Maximum der VOH -Schwingung nach etwa 3450 cm^{-1} , d. h. zu der Lage, in der sie in reinem Wasser beobachtet wird (Punkt 5.).

Die aufgehobene Entartung der V_3 -Schwingung des NO_3^- -Ions deutet auf eine Störung der Symmetrie dieses Ions. Als Ursache wird die Kopplung mit den Rotationsschwingungen des Säureanions diskutiert, jedoch als unwahrscheinlich betrachtet (41). Die Beobachtungen der IR-Spektren zeigen mit steigender Konzentration eine deutlich zunehmende Aufhebung der Entartung. In der 1 M ($n \approx 50$) Lösung ist

die Symmetrie des Ions noch relativ wenig gestört: der Abstand der beiden erkennbaren Banden beträgt etwa 50 cm^{-1} . In 13,5 molarer ($n \approx 2$) Lösung beträgt dieser Abstand schon 140 cm^{-1} . Ursache dieser Entartungsabnahme ist die wachsende Unsymmetrie in der unmittelbaren Umgebung des NO_3^- -Ions.

(v) Zusammenfassung

1. Die wasserfreie Säure bildet keine polarisierbaren Brücken zwischen Säuremolekülen.
2. Die Säure-Wasser-Brücken in konzentrierteren Lösungen sind leicht polarisierbar. In ihnen ist das Proton überwiegend auf der Seite des Anions.
3. Die große Wasserstoffbrückenakzeptorstärke der Anionen führt zu vollständiger Dissoziation erst dann, wenn etwa 10 Mol Wasser pro Mol Säure anwesend sind.

IV.3.2 Weitere in Lösung praktisch vollständig dissoziierte Säuren

Bei den bisher diskutierten Säuren, die bis zu praktisch wasserfreien Konzentrationen gemessen werden konnten, wurde in Abhängigkeit von der Anzahl der Wassermoleküle pro Säuremolekül ein Maximum der kontinuierlichen Absorption festgestellt, das sich von der Perchlorsäure zur Benzolsulfonsäure von $n=4$ nach $n=2$ verschiebt. Dieser Befund wurde mit der zunehmenden Wasserstoffbrückenakzeptorstärke der Anionen erklärt. Durch sie ist die Gruppierung $H_5O_2^+$ bereits dann, wenn keine weiteren Wassermoleküle anwesend sind, schon kräftig an ihre Umgebung gebunden.

Neben den oben besprochenen Säuren wurden noch folgende gemessen, deren pK_a -Wert kleiner als Null ist oder, soweit nicht bekannt, sicher unter Null liegt:

$HAuCl_4$, H_2PtBr_6 , H_2PtCl_6 , HF_4 , HJ , HCl , $C_7H_7SO_3H$

Die verschiedenen Angaben über den pK_a -Wert der Salzsäure schwanken zwischen -7 und 0,98 ; die von Jodwasserstoffsäure liegen bei -9 und die von p-Toluolsulfonsäure sind um 1 zu finden. Die p-Toluolsulfonsäure wird schon in diesem Abschnitt besprochen, da ihre Banden trotz des in der Literatur (siehe Tab. 2.1) angegebenen pK_a -Wertes schon bei hohen Konzentrationen vollständige Dissoziation anzeigen (42). Von den übrigen Säuren liegt in den zitierten Nachschlagewerken keine Angabe über pK_a -Werte vor. Sie gelten aber in wässriger Lösung als starke Säuren und vollständig dissoziiert (43).

Eine ausführlichere Einzeldiskussion über Säure-Wasser-Brücken entfällt bei diesen Säuren, da sie bei den gemessenen Konzentrationen vollständig dissoziiert sind und durchweg drei oder mehr Mol Wasser pro Mol Säure enthalten.

IV.3.2.1 Die Spektren

Eine Auswahl von Spektren dieser Säuren ist in den Abb. 4.33 (a) - (g) zu sehen.

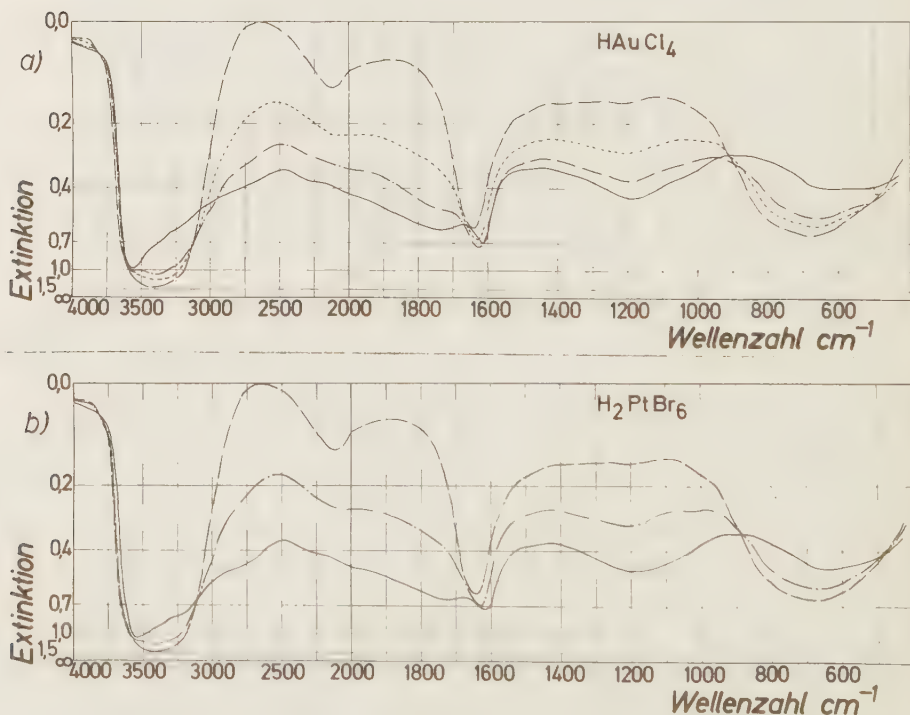


Abb. 4.33: (a) Wässrige HAuCl_4 -Lösungen, — 5,3 M (n=6,9),
 — 3,0 M (14,3), - - - 1,5 M (31,4), — H_2O
 (b) Wässrige H_2PtBr_6 -Lösungen, — 2,6 M (15,4),
 — 1,0 M (49,6), — — H_2O .

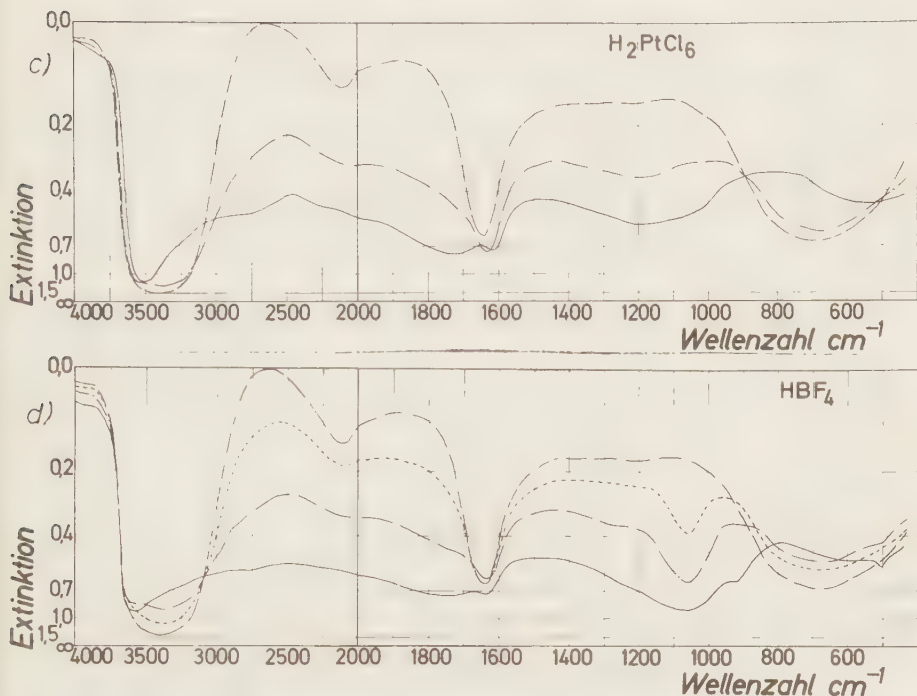


Abb. 4.33: (c) Wässrige H_2PtCl_6 -Lösungen, — 4,0 M (n=9,6),
 — — — — — 1,2 M (42,4), — — — — — H_2O
 (d) Wässrige HBF_4 -Lösungen, — 9,1 M (4,0),
 — — — — — 3,0 M (16,3), — — — — — 0,8 M (69,4), — — — — — H_2O

Die Spektren der Säurelösungen von HAuCl_4 , H_2PtBr_6 , H_2PtCl_6 , HJ und HCl zeigen im gemessenen Wellenzahlenbereich außer Wasserbanden keine charakteristischen Anionbanden.

Im Spektrum der Tetrafluorborssäure (HBF_4) ist bei 1070 cm^{-1} die sehr breite Bande der ν_3 -Schwingung des BF_4^- -Ions zu sehen, die sich mit steigender Konzentration verbreitert (Abb. 4.33 (d)).

Die Spektren der p-Toluolsulfonsäure lassen erkennen, daß bei der höchsten gemessenen Konzentration, die noch

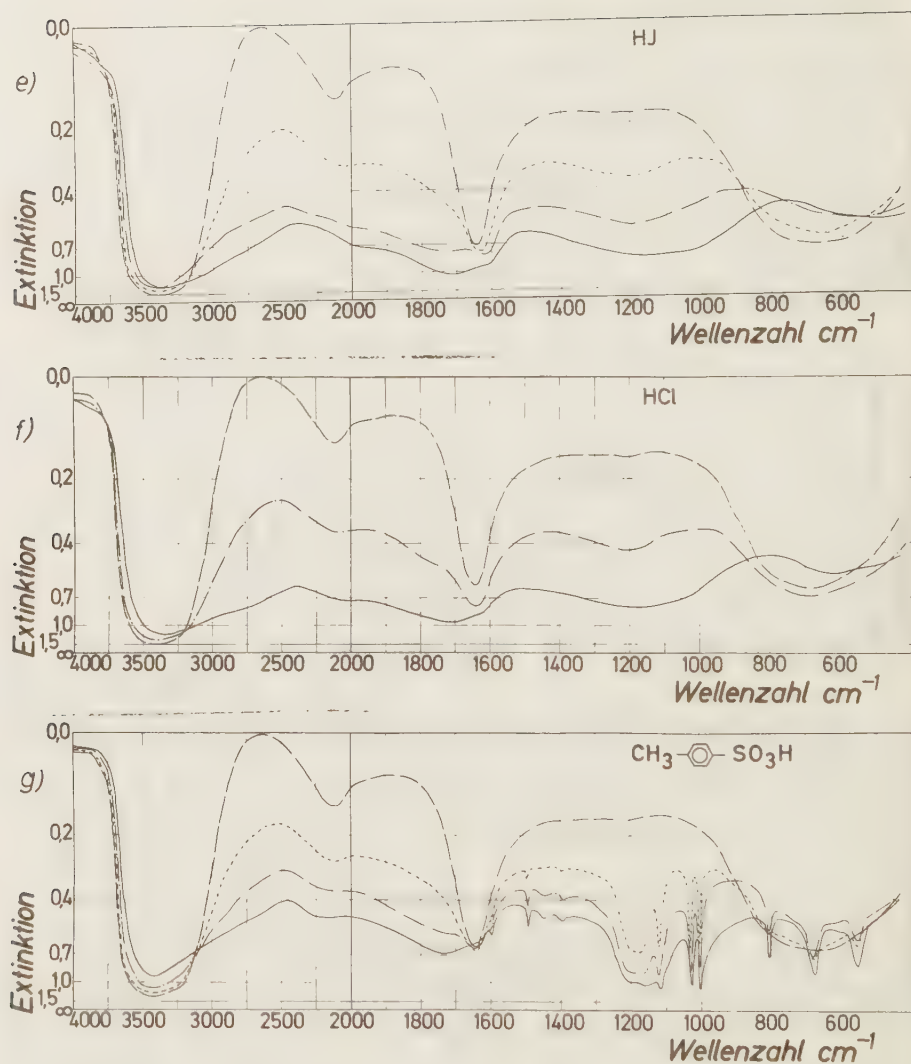


Abb. 4.33: (e) Wässrige HJ-Lösungen, — 10,9 M (n=3,2),
 — 6,3 M (6,9), - - - 2,0 M (26,3), — H₂O
 (f) Wässrige HCl-Lösungen — 12,0 M (3,4),
 — 2,4 M (22,4), — H₂O
 (g) Wässrige p-Toluolsulfonsäurelösungen,
 — 5,0 M (4,2), — 3,4 M (9,5),
 - - - 1,7 M (26,8), — H₂O

4,2 Mol H_2O pro Mol Säure enthält, Spuren der charakteristischen Säurebanden (ν_{as} der SO_2 -Gruppe um 1300 cm^{-1} und $\nu_{\text{S-O}}$ um 900 cm^{-1}) nicht zu sehen sind (Abb. 4.33 (g)). Das heißt, daß die Säure praktisch vollständig dissoziiert ist.

IV.3.2.2 Das Kontinuum

In Abb. 4.34 ist die Extinktion des Kontinuums gegen die Molarität der Säuren aufgetragen. Die Krümmung der Kurven,

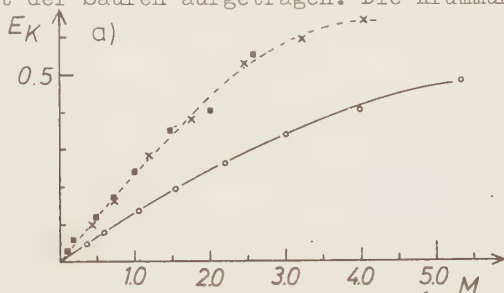


Abb. 4.34: Kontinuum bei 1900 cm^{-1} . (a): $\circ$ H_2PtBr_6 ; $\times$ H_2PtCl_6

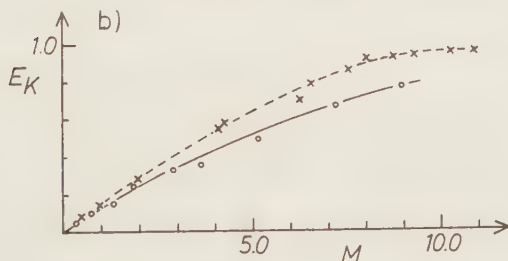


Abb. 4.34 (b): $\circ$ HBF_4 ; $\times$ HJ

die eine leichte Abnahme der molaren Extinktionswerte bedeutet, ist auf die mit zunehmender Konzentration zunehmenden lokalen Felder an den Brücken zurückzuführen (22). Sie wurde schon bei der Diskussion der Säuren in Kap. IV.3.1 erörtert.

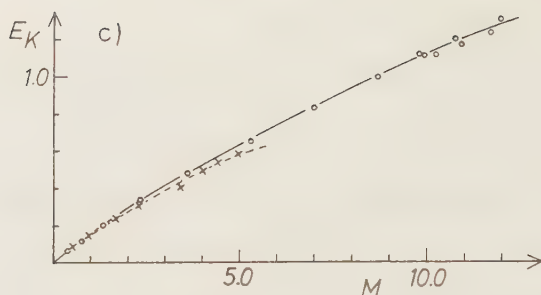


Abb. 4.34 (c): $\circ$ HCl ; $\times$ p-Toluolsulfonsäure

Die Salzsäure wurde bis zu Konzentrationen gemessen, bei der sie 3,4 Mol Wasser pro Mol Säure enthielt. Abb. 4.34 (c) zeigt, daß bei dieser Konzentration das Maximum der kontinuierlichen Absorption noch nicht auftritt. Nach den Befunden des Kap. IV.3.1 ist das dadurch zu verstehen, daß die Akzeptorstärke der Anionen so groß ist, daß durch sie die $H_5O_2^+$ -Brücken schon bei n -Werten kleiner als 4 aufgeweitet sind und damit schon bei $n < 4$ stärker absorbieren. Die Cl^- -Ionen sind demnach relativ starke Wasserstoffbrückenakzeptoren. Bei den konzentriertesten HJ-Lösungen, die etwa 3,5 Mol Wasser pro Mol Säure enthalten, deutet sich ein Maximum des Kontinuums an, was auf eine vergleichsweise geringere Akzeptorstärke des J^- -Ions hinweist. Dasselbe gilt für die H_2PtCl_6 -Lösungen, die bei den höchsten Konzentrationen etwa 4,8 Mol Wasser pro abdissoziiertem Proton enthalten.

Die Extinktionen der Lösungen, die 1 Mol Protonen enthalten, sind für alle diese Säuren zusammen mit denen der oben in Kap. IV.3.1 besprochenen der Tab. 4.2 zu entnehmen. Wie man sieht, stimmen die Werte im Rahmen der Meßgenauig-

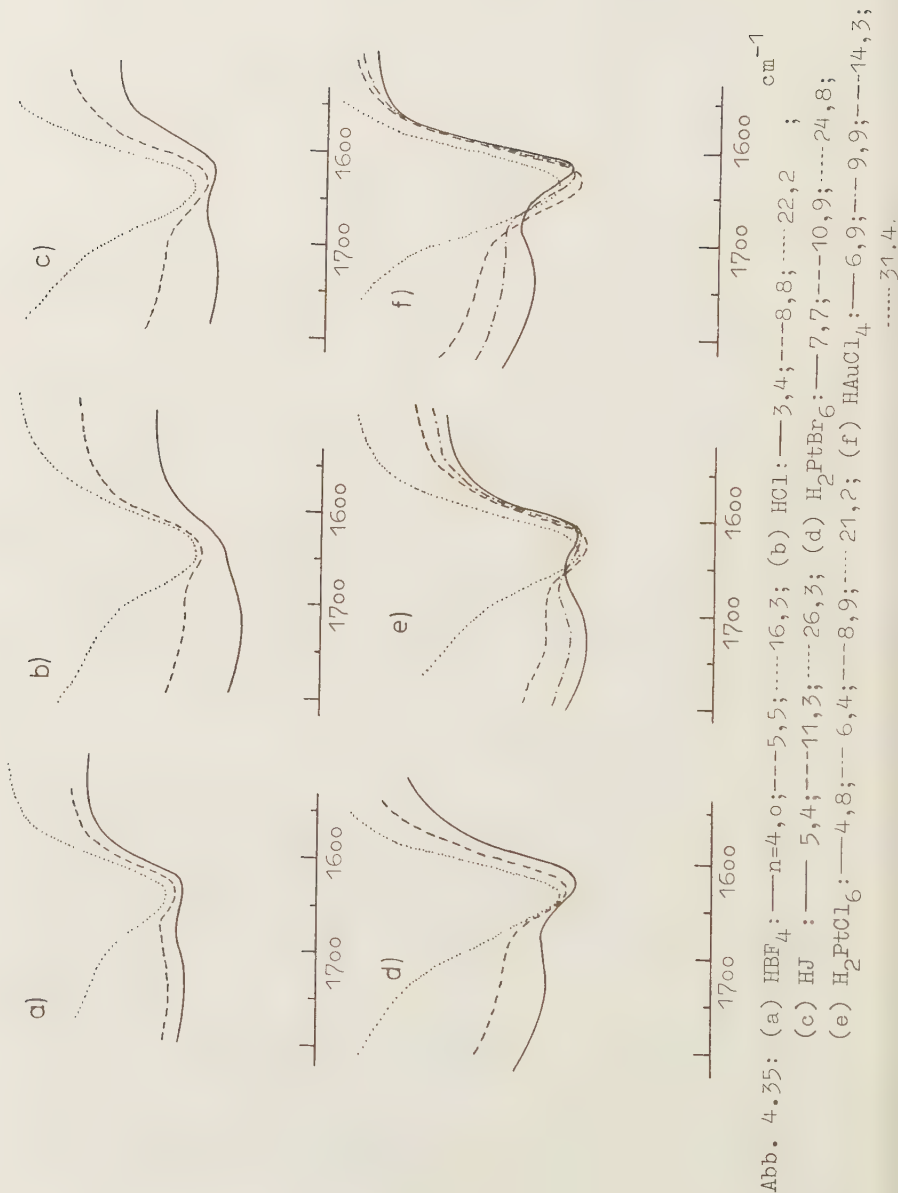
Säure	HAuCl_4	H_2PtBr_6	H_2PtCl_6	HClO_4	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
$E_K(1 \text{ M}(\text{H}^+))$	0,125	0,125	0,125	0,135	0,130
Säure	HBF_4	HJ	H_2SO_4	H_2SeO_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
$E_K(1 \text{ M}(\text{H}^+))$	0,135	0,140	0,140	0,140	0,140
Säure	HCl	$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$	HNO_3		
$E_K(1 \text{ M}(\text{H}^+))$	0,140	0,140	0,140		

Tab. 4.2: Extinktion des Kontinuums von Säurelösungen mit 1 Mol abdissoziierter Protonen.

keit überein. Dies zeigt, daß stets ein und dieselben Gruppierungen die kontinuierliche Absorption verursachen, und daß in allen Lösungen die Verhältnisse an den polarisierbaren Brücken im H_5O_2^+ praktisch identisch sind. Die durch Wasseranlagerung aufgeweiteten Brücken werden in ihrer kontinuierlichen Absorption im Rahmen der Meßgenauigkeit von den unterschiedlichen Anionen nicht beeinflusst.

IV.3.2.3 Die Wasserbanden

Bei der kontinuierlichen Absorption zeigen sich also im Rahmen der Meßgenauigkeit bei kleinen Molaritäten kaum Unterschiede. Betrachtet man jedoch die Spektren dieser Säuren, so finden sich im Bereich der δOH und der νOH -Schwingungen des Wassers Unterschiede, die analog zum Vorgehen im Kap. IV.3.1 interpretiert werden können. Die δOH und die νOH -Banden sind in Spektrenausschnitten in Abb. 4.35 und 4.36 gezeigt. Zum besseren Vergleich sind die Ausschnitte der in Kap. IV.3.1 besprochenen Säuren mit aufgeführt. n bedeutet hier $M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}^+}$.



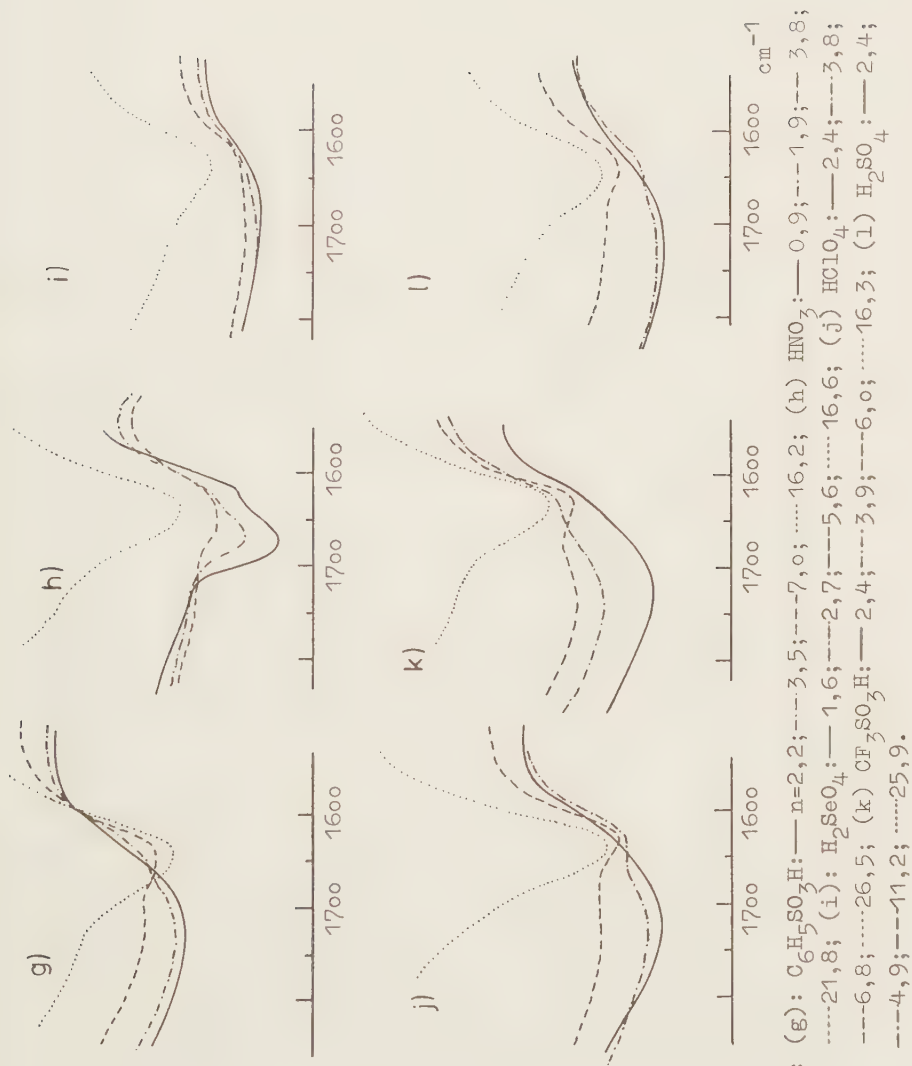


Abb. 4.35: (g): $C_6H_5SO_3H$: — $n=2,2$; --- $3,5$; - - - $7,0$; $16,2$; (h) HNO_3 : — $0,9$; - - - $1,9$; --- $3,8$; $21,8$; (i): H_2SeO_4 : — $1,6$; - - - $2,7$; $5,6$; $16,6$; (j) $HClO_4$: — $2,4$; - - - $3,8$; - - - $6,8$; $26,5$; (k) CF_3SO_3H : — $2,4$; - - - $3,9$; - - - $6,0$; $16,3$; (l) H_2SO_4 : — $2,4$; - - - $4,9$; - - - $11,2$; $25,9$.

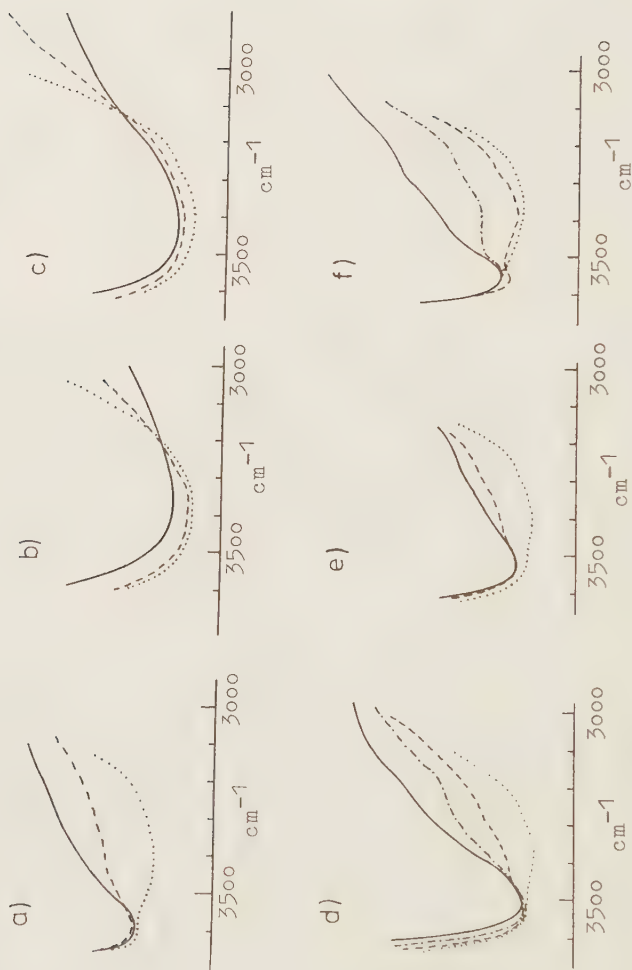


Abb. 4.36: (a) HBF_4 : — $n=4,0$; --- $5,5$; $16,3$; (b) HCl : — $3,4$; --- $8,8$; $22,2$; (c) HJ : — $5,4$; --- $11,3$; $26,3$; (d) H_2PtCl_6 : — $4,8$; --- $6,4$; --- $8,9$; $21,2$; (e) H_2PtBr_6 : — $7,7$; --- $10,9$; $24,8$; (f) H_2AuCl_4 : — $6,9$; --- $9,9$; --- $14,3$; $31,4$;

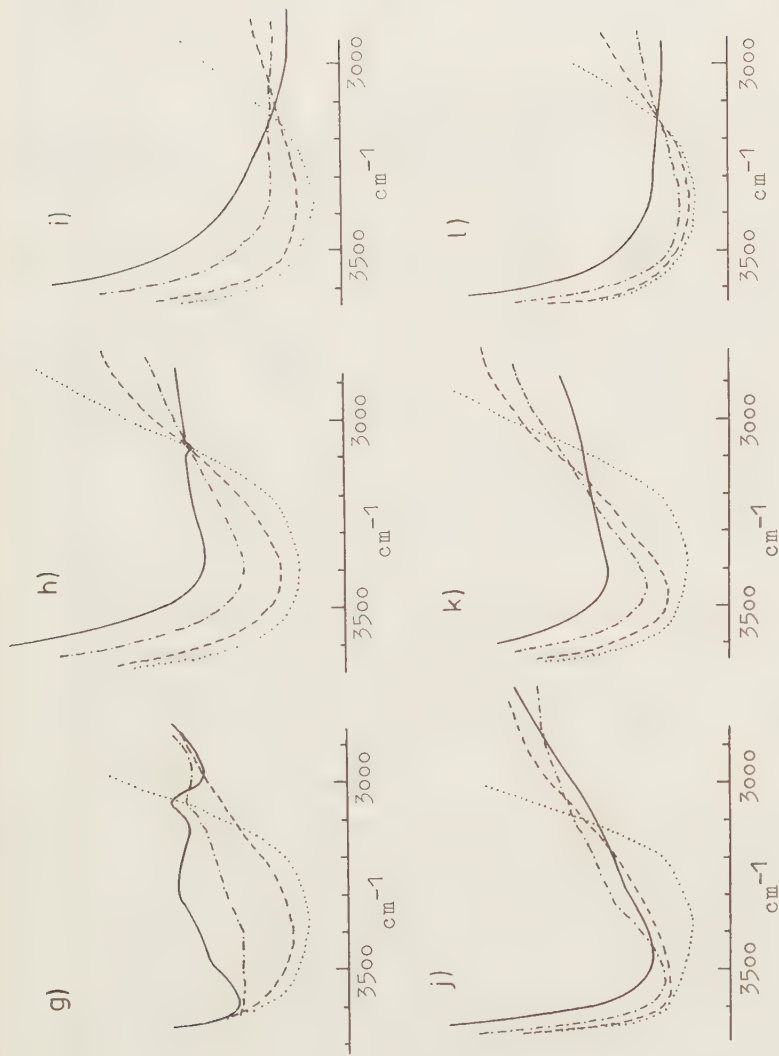


Abb. 4.36: (g) HNO_3 : — 0,9; --- 1,9; ---- 3,8; 21,8; (h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$: — 2,2; --- 3,5; ---- 7,0; 16,2;
 (i) H_2SeO_4 : — 1,6; --- 2,7; ---- 5,6; 16,6; (j) HClO_4 : — 2,4; --- 3,8; ---- 6,8;
 26,5; (k) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$: — 2,4; --- 3,9; ---- 6,0; 16,3; (l) H_2SO_4 : — 2,4; ---- 4,9;
 ---- 11,2; 25,9.

Die Spektrenausschnitte der p-Toluolsulfonsäure sind, was die Lage der Banden betrifft, praktisch identisch mit denen der Benzolsulfonsäure.

IV.3.2.3.1 Der Bereich der δ OH-Schwingungen

Abb. 4.35 zeigt die Spektrenausschnitte des δ OH-Schwingungsbereiches. Überall ist deutlich zu erkennen, daß in Konzentrationsbereichen um $n=6$ zwei Banden vorliegen. Bei der breiten Bande um 1720 cm^{-1} handelt es sich um die Scherenschwingung der Wassermoleküle in den H_5O_2^+ -Gruppierungen. Die zweite Bande liegt bei diesen Konzentrationen in der Flanke der ersten je nach Anion zwischen 1615 und 1640 cm^{-1} und geht mit zunehmender Verdünnung der Säure in die δ OH-Schwingung des reinen Wassers über. Es sind dies die Banden derjenigen Wassermoleküle, die nach vollständiger Bildung der H_5O_2^+ -Gruppierung an diese angelagert und über Wasserstoffbrücken mit der Lösung weniger stark gebunden vorliegen. Als Akzeptoren für ihre OH-Gruppen finden sie Anionen und die Sauerstoffatome anderer Wassermoleküle vor. Bei schwächerer Bindung liegt die δ OH-Bande bei niedrigeren Wellenzahlen(44). Bei Anionen mit größerer Akzeptorstärke ist diese Bande zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Ein Beispiel für extrem schwache Akzeptoreigenschaften eines Anions ist die Tetrachlorgoldsäure. Die δ OH-Bande der schwach gebundenen H_2O -Moleküle liegt in Lösungen mit $n=7$ bei 1618 cm^{-1} . Bei gleichem n -Wert liegt sie in Benzolsulfonsäurelösungen bei 1640 cm^{-1} , also schon fast bei der δ OH-Bande des reinen Wassers (Abb. 4.35 (f) und (g)).

In Tab. 4.3 ist die Lage der δOH und der VOH -Bande dieser Wassermoleküle für das Verhältnis Mol H_2O : Mol $\text{H}^+ \approx 8$ gezeigt.

Säure	HAuCl_4	H_2PtBr_6	H_2PtCl_6	HClO_4	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$
$\delta\text{OH cm}^{-1}$	1620	1620	1622	1631	1635
VOH cm^{-1}	3570	3560	3550	3540	3460
Säure	HBF_4	HJ	H_2SO_4	H_2SeO_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
$\delta\text{OH cm}^{-1}$	1634	1633	1639	1638	1640
VOH cm^{-1}	3570	3420	3370	3370	3400
Säure	$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$	HCl	HNO_3		
$\delta\text{OH cm}^{-1}$	1640	1643	1635		
VOH cm^{-1}	3400	3370	-		

Tab. 4.3: δOH - und VOH -Bandenlage der Wassermoleküle, die über das H_5O_2^+ hinaus in den Säurelösungen mit $\text{M}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{M}_{\text{H}^+} \approx 8$ vorliegen.

Aus ihr läßt sich die folgende Reihenfolge der Anionen mit wachsender Bindungsstärke an Wassermoleküle angeben:

1. AuCl_4^- 2. PtBr_6^{2-} 3. PtCl_6^{2-} 4. ClO_4^- 5. J^- 6. BF_4^-
7. CF_3SO_3^- 8. HSeO_4^- 9. HSO_4^- 10. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 11. $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$
12. Cl^- 13. NO_3^-

Bei der Betrachtung der Schwingungen der Wassermoleküle als Maß für die Akzeptorstärke des Anions muß das Spektrum der Salpetersäure natürlich anders interpretiert werden. Die Banden des schwach gebundenen Wassers stammen von der geringen Akzeptorstärke der bei diesen Konzentrationen noch vorliegenden undissoziierten Säuremoleküle her und nicht von der des Anions. Dies trifft nicht nur für die δOH -Schwingung zu, sondern auch für die im Folgenden betrachtete VOH -Bande.

IV.3.2.3.2 Der Bereich der ν_{OH} -Schwingungen

Abb. 4.36 zeigt die Ausschnitte des ν_{OH} -Schwingungsbereiches derselben Säuren. Die Unterschiede zeigen ebenfalls an, wie stark die Wassermoleküle der jeweiligen Lösung an ihre Umgebung gebunden sind. Mit zunehmender Bindung beider OH-Gruppen des Wassermoleküls an einen Akzeptor A ($A \cdots HOH \cdots A$) wandern die $\nu_{as}(OH)$ - und die $\nu_s(OH)$ -Banden des Wassermoleküls zu kleineren Wellenzahlen. Hat die Bindung der Wassermoleküle jedoch die Form $HOH \cdots A$, d. h. die zweite OH-Gruppe des Wassermoleküls findet keinen gleichartigen Akzeptor, so werden mit zunehmender Akzeptorstärke von A die ν_{as} - und die ν_s -Bande immer mehr getrennt. ν_{as} geht nur geringfügig zu kleineren Wellenzahlen, während ν_s weit stärker in diese Richtung wandert (44). In beiden Fällen zeigt eine tiefer liegende ν_{OH} -Bande größere Bindungsstärke des Akzeptors A.

Die Lage des Absorptionsmaximums im ν_{OH} -Bandenbereich (Tab 4.3) wird etwa der Lage der ν_{as} -Schwingung entsprechen und ist daher ein Maß für die Akzeptorstärke der Anionen dieser Säuren.

In Lösungen um $n=8$ zeigt sich am Beispiel der Tetrachlorgoldsäure (Abb. 4.36 (f)) wieder die extrem schwache Bindung der über die $H_5O_2^+$ -Gruppierung hinaus vorliegenden Wassermoleküle an diese Anionen. Man sieht deutlich die $\nu_{as}(OH)$ -Bande bei 3570 cm^{-1} . Als Beispiel für einen stärkeren Akzeptor kann wieder das Anion der Benzolsulfonsäure dienen. Ihre ν_{OH} -Bande liegt bei gleichem Wasser : Protonen-Verhältnis bei 3400 cm^{-1} , ist also im Vergleich zu $HAuCl_4$

um 170 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben (Abb. 4.36(h)).

Auf Grund der Lage der ν_{OH} -Bande der Säuren ergibt sich die folgende Reihenfolge, die wieder ein Maß für die relative Akzeptorstärke der Anionen für Wassermoleküle ist:

(In Klammern die Nummer, die sich auf Grund der Reihenfolge aus der Betrachtung der δ_{OH} -Bande ergab.)

1. AuCl_4^- (1) 2. BF_4^- (4) 3. PtBr_6^{2-} (2) 4. PtCl_6^{2-} (3)
5. ClO_4^- (4) 6. CF_3SO_3^- (7) 7. J^- (5) 8. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ (10)
9. $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3^-$ (11) 10. HSO_4^- (9) 11. HSeO_4^- (8) 12. Cl^- (12)
13. NO_3^- (13)

Die Übereinstimmung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gut, denn die Lage der ν_{OH} -Bande ist nur auf etwa $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ und die der δ_{OH} -Bande auf $5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ genau ablesbar.

IV.3.3 Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse

IV.3.3.1 Die Akzeptorstärke der Anionen in den Säure-Wasser-Brücken

Als Maß für die Akzeptorstärke von Anionen in Säure-Wasser-Brücken der Form



sind bei den obigen Säuren, soweit sie in Konzentrationen gemessen werden konnten, in denen weniger als 1 Mol Wasser pro Mol Säure vorliegt, zwei Größen untersucht worden:

1. Das Molverhältnis von Wasser zu Säure, bei dem die charakteristischen Banden undissoziierter Säuremoleküle nicht mehr sichtbar sind.
2. Die Stärke der Extinktion des Kontinuums bezogen auf ein Mol solcher Brücken. Die Molarität dieser Brücken

ist bei diesen Konzentrationen gleich der Wassermolarität.

Die untersuchten Säuren (Kap. IV.3.1) waren HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , H_2SeO_4 , Benzolsulfonsäure und HNO_3 . Bezüglich der unter Punkt 1. untersuchten Größe ergab sich mit zunehmender Akzeptorstärke folgende Reihenfolge:

1. HClO_4 2. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 3. H_2SO_4 4. H_2SeO_4 5. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
6. HNO_3

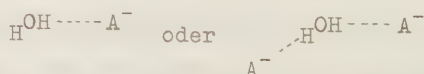
Sie wird durch die Reihenfolge bestätigt, die sich aus Punkt 2. ergibt:

Säure	HClO_4	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	H_2SO_4	H_2SeO_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	HNO_3
$E_K/M_{\text{H}_2\text{O}}$	0,04	0,06	0,08	0,08	0,08	0,04

Bei der Salpetersäure muß berücksichtigt werden, daß in der Säure-Wasser-Brücke, die die kontinuierliche Absorption verursacht, die Grenzstruktur mit dem Proton auf der Seite des Anions die bei weitem überwiegende ist, und wegen der daraus resultierenden Asymmetrie des Brückenpotentials die molare Extinktion wieder kleinere Werte annimmt.

IV.3.3.2 Die Akzeptorstärke der Anionen in den Anion-Wasser-Anlagerungen

Bei der Diskussion der Akzeptorstärke der Säureanionen in Bezug auf die OH-Gruppen von Wassermolekülen in



-Gruppierungen wurden zwei Eigenschaften der IR-Spektren von wässrigen Säurelösungen untersucht:

1. Die Extinktion des Kontinuums pro Mol abdissoziierter

Protonen im Bereich von $n \approx 2$.

2. Die Lage der δOH und der νOH -Bande der Wassermoleküle in Lösungen, in denen sie nur oder überwiegend Anionen als Akzeptoren vorfinden.

Abb. 4.37 zeigt noch einmal im Vergleich $E_K/[H^+]$ in Abhängigkeit von n für die Säuren HClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, H_2SO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ und HNO_3 . Dieser Vergleich läßt den starken Anstieg von $E_K/[H^+]$ zwischen $n=2$ und $n=4$ der Perchlorsäure erkennen, der sich durch die schwache Akzeptoreigenschaft des Anions erklärt. Der schwache Anstieg bei der Benzolsulfonsäure wurde auf die größere Akzeptorstärke des Anions dieser Säure zurückgeführt.

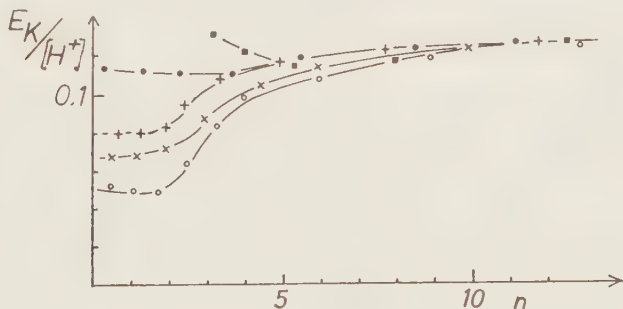


Abb. 4.37: Das Kontinuum pro Mol abdissoziierter Protonen in Abhängigkeit von n für HClO_4 ($\circ$), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($\ast$), H_2SO_4 ($+$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ ($\bullet$) und HNO_3 ($\blacksquare$).

Insgesamt erhält man aus allen Befunden für die bisher besprochenen Säuren die folgende Reihenfolge mit zunehmender Akzeptorstärke der Anionen:

- | | | | | |
|---|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---|
| 1. HAuCl_4 | 2. H_2PtBr_6 | 3. H_2PtCl_6 | 4. HClO_4 | 5. HBF_4 |
| 6. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ | 7. HJ | 8. H_2SO_4 | 9. H_2SeO_4 | 10. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ |
| 11. $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ | 12. HCl | 13. HNO_3 | | |

Einzelne benachbarte Säuren dieser Reihe lassen sich in ihrer Akzeptorstärke mit den beschriebenen Methoden praktisch kaum unterscheiden; man kann sie sinnvoller in Gruppen etwa gleichstarker Akzeptoren einteilen. So etwa die Säuren 1. - 3., 4. - 7., 8. und 9. sowie 10. - 12. der obigen Liste.

IV.3.3.3 Vergleich mit der aus anderen Meßmethoden gewonnenen Akzeptorstärke

Es hat sich gezeigt und war auch zu erwarten, daß die Akzeptorstärke der untersuchten Säureanionen bezüglich der $\text{---H}^+\text{OH}_2\text{---}$ und der ---HOH--- Gruppierung keine Unterschiede aufweist.

Nimmt man als Maß für die Akzeptorstärke jedoch die im Wesentlichen mit elektrochemischen und thermodynamischen Methoden bestimmten pK_a -Werte der Säuren, so ergibt sich mit zunehmendem pK_a die folgende Reihenfolge:

Säure	1. HJ	2. HClO_4	3. HCl	4. H_2SO_4
pK_a	-9,5	<-4	-7	-3
Säure	5. HNO_3	6. H_2SeO_4	7. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	8. $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$
pK_a	-1,3	-0,5	0,7	0,9

Hierbei wurden die in der Literatur weitgehend akzeptierten pK_a -Werte angenommen. Die Abweichungen zu den Befunden aus den IR-Messungen sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

Bei den elektrochemischen Methoden wird bei der pK_a -Wert-Bestimmung über die Messung des chemischen Potentials die Aktivität der Teilchen bestimmt. Diese entspricht im Grenzfall unendlicher Verdünnung der Konzentration, die Teilchen finden dort die idealen Bedingungen vor. Bei Messungen sind diese jedoch wegen der Wechselwirkung der Teilchen untereinander und mit der Umgebung nicht erfüllt, da die Wechselwirkung nicht ideal ist. Durch anziehende Wechselwirkungen wird die wahre Teilchenzahl verkleinert. Der Einfluß der Coulombschen Wechselwirkung der Teilchen wurde von Debye und Hückel berücksichtigt (45). Diese Korrekturen sind jedoch nur in einem stark beschränkten Konzentrationsbereich gültig. Es gibt auch Fälle, in denen die van-der-Waalsche Wechselwirkung eine Rolle spielt: Ionen gleicher Ladung erfahren durch sie anziehende Kräfte (46). Weiter spielt auch die individuelle Wechselwirkung der Ionen mit den Wasser- bzw. Lösungsmittelmolekülen eine Rolle; diese steht im Zusammenhang mit der Größe, der Wertigkeit und der Art und Zahl der Akzeptorstellen des Anions.

Im Einzelnen zeigen die Ergebnisse aus den IR-Messungen und die pK_a -Werte in der Reihenfolge die folgenden Diskrepanzen:

1. Die Selensäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure zeigen in den IR-Spektren an Hand der charakteristischen Banden vollständige Dissoziation. Ihre Anionen haben also offenbar eine geringere Akzeptorstärke als die der Salpetersäure. Dennoch liegt ihr pK_a -Wert höher als Null, was bedeutet, daß in verdünnten Lösungen weni-

ger als 50% der Moleküle als dissoziiert gemessen werden. Als Erklärung bieten sich an:

- a) Die große Wasserstoffbrückenakzeptorstärke der Anionen dieser Säuren führt zu Wechselwirkungen der Anionen mit den hydratisierten Protonen in der Lösung, die bei den elektrochemischen Messungen nicht ausreichend berücksichtigt werden kann. Die scheinbar verringerte Teilchenzahl ergibt dann einen zu großen pK_a -Wert.
- b) Bei den Sulfonsäuren mit aromatischem Rest üben die Anionen über ihre organischen Ringe durch Dispersionskräfte (46) oder durch hydrophobe Wechselwirkungseffekte anziehende Kräfte aufeinander aus, deren Folgen bei den elektrochemischen und thermodynamischen Messungen nicht erfaßt werden. Dies führt ebenfalls zu größeren pK_a -Werten.

Ein Beispiel aus der Literatur für die unterschiedlichen Ergebnisse ist die Messung des Dissoziationsgrades der Methansulfonsäure: Bascombe und Bell (47) erhielten mit elektrochemischen Methoden einen völlig anderen Verlauf als Woodward et al. (48) mit ihren RAMAN-Messungen (Abb. 4.38).

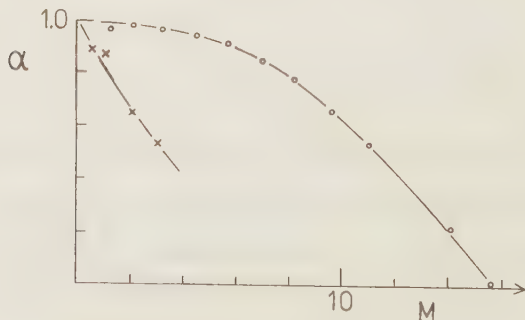


Abb. 4.38: Dissoziationsgrad von $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$; $\times$ (47), $\circ$ (48).

- c) Die spektroskopisch beobachtete Dissoziation bedeutet nicht die Bildung von zwei Teilchen - Anion und H_5O_2^+ -, sondern bei diesen Methoden wird die Grenzstruktur II der Säure-Wasser-Brücke



bereits als dissoziiert erfaßt. Damit würde bei den spektroskopischen Methoden die Teilchenzahl fälschlich erhöht und als Ergebnis ein zu niedriger pK_a -Wert erhalten werden.

Gegen die Möglichkeit c) als Erklärung für die Abweichung bei diesen Säuren spricht der Befund, daß die kontinuierliche Absorption pro Mol abdissoziierter Protonen im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenso groß ist wie die der H_5O_2^+ -Brücken, und daß hiermit bei diesen Konzentrationen keine polarisierbaren Säure-Wasser-Brücken in wesentlichen Konzentrationen vorliegen.

2. Die Salzsäure und die Jodwasserstoffsäure erhalten in der Literatur (Tab. 2.1) einen erheblich kleineren pK_a -Wert als er auf Grund der IR-Spektren erwartet wird, wonach insbesondere die Cl^- -Ionen Wassermoleküle im Vergleich zu den meisten übrigen Säuren relativ stark binden.

Diese Diskrepanz muß auf die besondere Wechselwirkung dieser Anionen mit den Wassermolekülen zurückzuführen sein, die den pK_a -Wert so klein werden lassen. Denn daß die Cl^- - und die J^- -Ionen eine relativ große Akzeptorstärke haben, läßt

sich auch schon daraus schließen, daß HCl und HJ nur in beschränktem Maß in Wasser löslich sind. So bindet das Cl^- -Ion bei etwa 3,5 Mol Wasser pro Mol Cl^- das Proton und bildet undissoziierte Säuremoleküle, die bei Zimmertemperatur als Gas entweichen. Dieser Prozeß setzt bei Anionen mit geringerer Akzeptorstärke erst bei kleineren Wasser : Säure -Verhältnissen ein.

Die spektroskopischen Methoden ermöglichen sicher ein genaueres Bild von den molekularen Vorgängen bei der Dissoziation als die Messung makroskopischer Größen wie etwa der Aktivität, der Leitfähigkeit oder der Reaktionsenthalpie.

IV.4 Ergebniss von in Lösung nur teilweise oder nicht dissoziierten Säuren

Im Folgenden sollen die Säuren untersucht werden, die, was auch ihr pK_a -Wert schon anzeigt, in verdünnten wässrigen Lösungen (um 1 molar) nur unvollständig dissoziieren. Der Beitrag von $H_5O_2^+$ -Gruppierungen zur kontinuierlichen Absorption wird mit abnehmendem Dissoziationsgrad geringer und der Beitrag von Säure-Wasser-Brücken, die bei den bisher besprochenen Säuren bei hohen Konzentrationen nachgewiesen wurden, wird in diesen Systemen bis hin zu relativ höheren Verdünnungen nachweisbar sein. Erst bei sehr hohen pK_a -Werten, also bei Säuren, bei denen das Potential des Protons in den Säure-Wasser-Brücken extrem unsymmetrisch ist und ein tiefes Minimum auf der Seite der Säure hat, verschwindet die Polarisierbarkeit der Brücke und damit auch die kontinuierliche Absorption.

Gemessen wurden die Säuren, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Säure	CF_3COOH	H_2CrO_4	HJO_3	HSO_4^-	$HSeO_4^-$
pK_a	0,2	0,75	0,77	1,9	2,0
Säure	H_3PO_2	CF_2HCOOH	H_3PO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4
pK_a	1,1	1,3	2,0	2,1	2,25
Säure	H_2SeO_3	CJH_2COOH	$CClH_2COOH$	$HCOOH$	
pK_a	2,5	3,2	2,9	3,75	

Tab. 4.4: Liste der in diesem Kapitel IV.4 besprochenen Säuren.

Wie bei den übrigen Säuren läßt sich bei den meisten dieser Säuren aus den Banden der Dissoziationsgrad bestimmen und mit dem Verlauf der kontinuierlichen Absorption vergleichen. Weitere Schlüsse über vorliegende Brücken lassen sich wieder aus der Beobachtung der Wasserbanden ziehen.

IV.4.1 Die Trifluoressigsäure

(i) Allgemeines

Die Trifluoressigsäure konnte über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen werden. Der pK_a -Wert der Säure liegt um Null (Tab. 2.1).

(ii) Die Spektren

Die Spektren der Säure sind in Abb. 4.39 gezeigt. Eine charakteristische Bande der undissoziierten Säure ist die Valenzschwingung der C=O-Gruppe, die beim Übergang von den Säuredimeren zu den Monomeren (zwischen $n=0$ und $n=1$) von 1785 cm^{-1} nach 1750 cm^{-1} wandert, wobei sie sich stark verbreitert. Charakteristische Banden der dissoziierten Säure sind in verdünnteren Lösungen bei 1680 und 1440 cm^{-1} zu sehen (V_{as} und V_s der CO_2^- -Gruppe).

(iii) Der Dissoziationsgrad

Der Dissoziationsgrad wurde an Hand der V_s -Schwingung bei 1440 cm^{-1} bestimmt. Covington et al. (49) haben mit RAMAN-Spektren den Dissoziationsgrad von Trifluoressigsäure ebenfalls bestimmt. Abb. 4.40 zeigt die gute Übereinstimmung beider Ergebnisse.

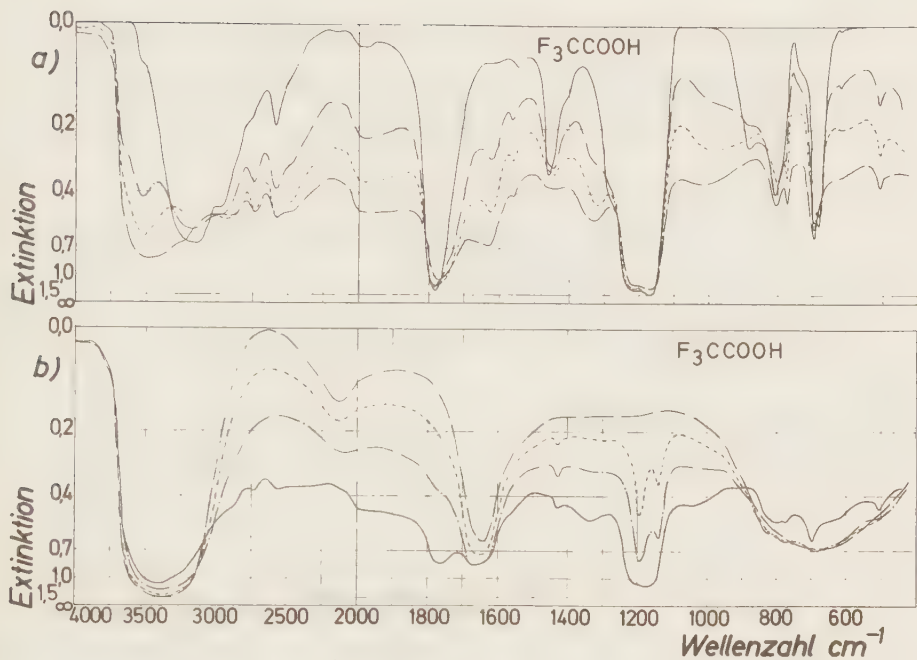


Abb. 4.39: Trifluoressigsäurespektren: (a) — 13,0 M ($n=0,0$);
 — 12,1 M (0,42); --- 11,2 M (0,88); — 9,3 M (2,0);
 (b) — 6,3 M (5,1); — 1,8 M (28,0); --- 0,6 M (87); — H_2O

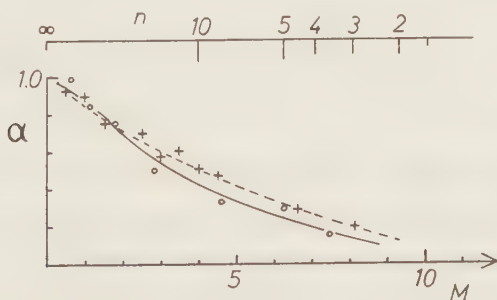


Abb. 4.40: Dissoziationsgrad der Trifluoressigsäure.
 + :Ergebnis von (49).

Qualitativ läßt sich die Dissoziation auch an der $\text{V}_{\text{C=O}}$ -Bande verfolgen. Bei Molaritäten kleiner als 1 zeigt

eine bei 1750 cm^{-1} verbleibende Schulter in der δOH -Bande des Wassers, daß sich unter diesen Bedingungen noch nicht alle Protonen vom Anion abgelöst haben.

(iv) Das Kontinuum

Der Verlauf der kontinuierlichen Absorption bei 1900 cm^{-1} ist in Abb. 4.41 in Abhängigkeit von $x = M_{\text{H}_2\text{O}}/(M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{Säure}})$, $n = M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{Säure}}$ und der Säuremolarität M gezeigt.

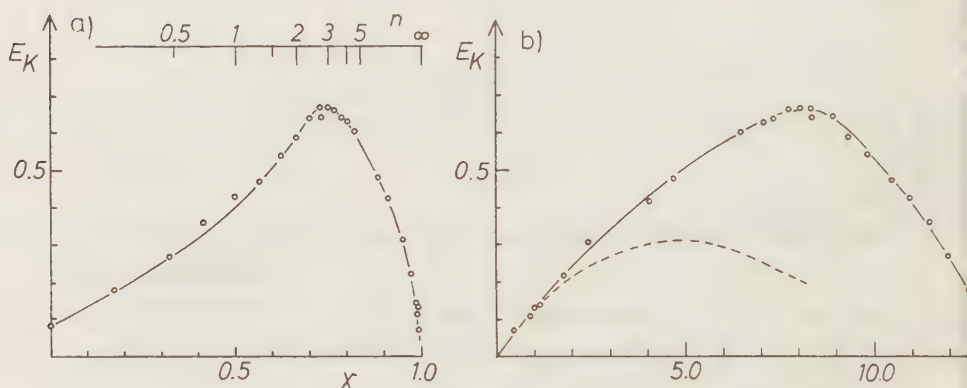


Abb. 4.41: Trifluoressigsäurekontinuum: (a) in Abhängigkeit von x und n ; (b) in Abhängigkeit von M (—);-----Kontinuum einer wässrigen Lösung gleicher H_5O_2^+ -Konzentration.

Das Restkontinuum bei 1900 cm^{-1} für $n=0$ rührt von einer relativ breiten Bande der wasserfreien Säure bei 1990 cm^{-1} her.

Die Extinktion des Kontinuums steigt von $n=0$ bis $n=1$ linear mit der Wasserkonzentration (Abb. 4.42). Demnach bilden sich leicht polarisierbare Säure-Wasser-Brücken, in denen das Proton überwiegend auf der Seite der Säure ist. Die Aufenthaltsdauer an der Karboxylgruppe ist offenbar so groß, daß es noch zu einer δOH -Schwingung bei 1335 cm^{-1} und zu einer γOH -Schwingung bei 980 cm^{-1} kommt (Abb. 4.39 (a)).

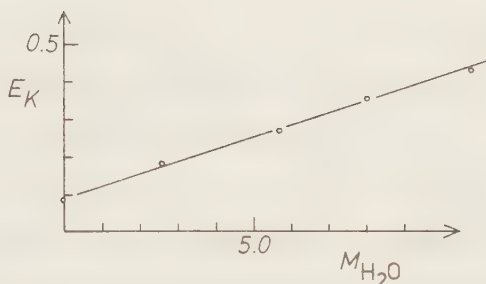


Abb. 4.42: Kontinuum hochkonzentrierter Trifluoressigsäure in Abhängigkeit von der Wassermolarität.

Die Wassermoleküle in der $-\text{COOH} \cdots \text{OH}_2$ -Gruppierung verursachen eine intensive νOH -Bande bei 3520 cm^{-1} und eine δOH -Bande bei 1620 cm^{-1} . Diese Wassermoleküle sind also recht schwach an ihre Umgebung - Sauerstoffatome benachbarter COOH -Gruppen - gebunden (44).

Während die molare Extinktion des Kontinuums bezogen auf die Säure-Wasser-Brücken bis $n=1$ konstant bleibt (Abb. 4.42), steigt sie im Bereich zwischen $n=1$ und $n=3$ stark an (Abb. 4.41), obwohl dort noch kein wesentlicher Anteil der Grenzstruktur II der Säure-Wasser-Brücken



beobachtet wird (Abb. 4.40). In diesem Bereich lagern sich zwei weitere Wassermoleküle an die OH -Gruppen der Wassermoleküle in den Brücken an. Die Erhöhung der molaren Extinktion kann damit wie folgt erklärt werden:

1. Die Brücke kann, wie diejenige im H_5O_2^+ , aufgeweitet werden, was eine Erhöhung der molaren Extinktion bewirkt.
2. Durch die Anlagerung der Wassermoleküle wird das Potential in der Brücke so verändert, daß das Gewicht der

Grenzstruktur II geringfügig zunimmt. Auch wenn sich dies an den Banden noch nicht bemerkbar macht, kann die Extinktion des Kontinuums hierdurch bereits wesentlich erhöht werden.

Das Auftauchen der ν_s -Bande der $-\text{CO}_2^-$ -Gruppe zeigt mit zunehmender Verdünnung an, daß die Grenzstruktur II größeres Gewicht bekommt. Gleichzeitig nehmen die δOH und die νOH -Bande bei 1335 und 980 cm^{-1} ab. Auch dies zeigt, daß das Proton nicht mehr so stark an der Karboxylgruppe lokalisiert ist. Mit zunehmender Verdünnung ist zu erwarten, daß sich das Proton weiter von den Anionen entfernt und in H_5O_2^+ -Gruppierungen übergeht. Daß dies jedoch erst bei relativ hohen Verdünnungen (um 1 molar) der Fall ist, zeigt die folgende Überlegung.

In Abb. 4.41 (b) ist der Anstieg der Extinktion des Kontinuums mit der Säurekonzentration eingetragen. Die gestrichelte Kurve zeigt die Extinktion des Kontinuums, die man erwarten würde, wenn alle abdissoziierten Protonen in H_5O_2^+ -Gruppierungen vorlägen. Die geringere Extinktion zeigt, daß schon bei Konzentrationen um 2 molar den Säure-Wasser-Brücken eine wesentliche Rolle bei der Entstehung des Kontinuums zukommt. Dies wird auch noch dadurch bestätigt, daß man bei diesen Konzentrationen die $\nu \text{C=O}$ -Bande beobachtet, die die Anwesenheit der Grenzstruktur I dieser Brücken anzeigt.

(v) Zusammenfassung

1. In der wasserfreien Säure bilden sich keine polarisierbaren Brücken aus.

2. Die Säure-Wasser-Brücken sind polarisierbar und tragen auch in relativ verdünnten Lösungen (2 molar) noch zur kontinuierlichen Absorption bei.
3. Die molare Extinktion der Säure-Wasser-Brücken wird durch Anlagerung von Wassermolekülen an die Brücke erhöht.

IV.4.2 Die Chromsäure

(i) Allgemeines

Die erste Stufe der Chromsäure hat einen pK_a -Wert von 0,75; die zweite einen von 6,5 (Literatur von Tab. 2.1). Sie wurde durch Lösen von CrO_3 in Wasser hergestellt und konnte bis zu 10,3 M Lösungen gemessen werden, was 2,6 Mol Wasser pro Mol Säure entspricht.

(ii) Die Spektren

Die Abb. 4.43 zeigt die Spektren mehrerer H_2CrO_4 -Lösungen. Im Spektrum von $KHCrO_4$ -Lösungen findet man eine Bande bei 950 cm^{-1} und eine bei 880 cm^{-1} , bei denen es sich um die V_e - und die V_s -Bande der CrO_3 -Gruppierung des $HCrO_4^-$ -Ions handelt (38). Im Spektrum der K_2CrO_4 -Lösungen beobachtet man die breite V_3 -Bande des CrO_4^{2-} -Ions bei ebenfalls etwa 880 cm^{-1} . Eine entsprechende, breite Bande wird bei $KHCrO_4$ -Lösungen nicht beobachtet; deshalb spielt auch bei dieser Säure bei den hier untersuchten Konzentrationen die Dissoziation der 2. Stufe keine Rolle.

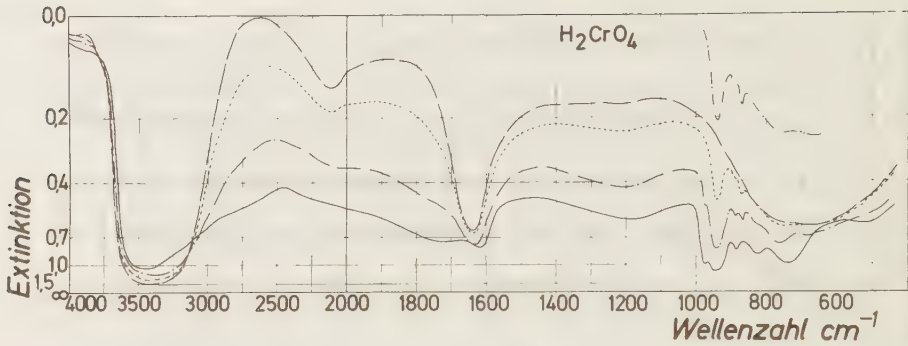


Abb. 4.43: Chromsäurespektren: — 10,3 M ($n=2,6$);
 - - - 2,9 M (16,5); ····· 1,0 M (53); — — — H_2O ;
 - - - - - $KHCrO_4$ -Lösung.

Im Spektrum der konzentriertesten Säurelösung findet man nur Banden der undissoziierten Säure (Abb. 4.43). Erst mit zunehmender Verdünnung unterhalb von 6,5 M findet man die oben erwähnte 880 cm^{-1} -Bande des $HCrO_4^-$ -Ions.

(iii) Der Dissoziationsgrad

Mit Hilfe einer Konzentrationsreihe von $KHCrO_4$ -Lösungen konnte die molare Extinktion der 880 cm^{-1} -Bande bestimmt werden, was die Bestimmung des Dissoziationsgrades in den H_2CrO_4 -Lösungen ermöglicht. Abb. 4.44 zeigt das Ergebnis.

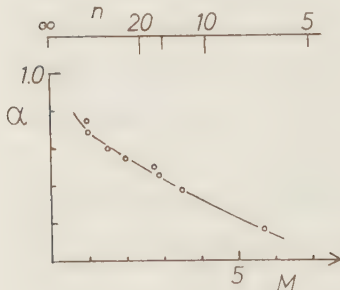


Abb. 4.44: Der Dissoziationsgrad der Chromsäure in Abhängigkeit von M und n .

Zur Kontrolle wurde die über den Dissoziationsgrad gewonnene Konzentration undissoziierter Moleküle gegen die Intensität ihrer 900 cm^{-1} -Bande aufgetragen; es ergab sich ein linearer Zusammenhang. Dies zeigt, daß die molaren Extinktionen im Rahmen der Meßgenauigkeit konzentrationsunabhängig sind.

(iv) Das Kontinuum

Abb. 4.45 zeigt die Extinktion des Kontinuums in Abhängigkeit von x , n und M . Mit zunehmender Säurekonzentration entsteht ein intensives Kontinuum, obwohl bei hohen Konzentrationen praktisch alle Protonen an den Anionen sind. Dies zeigt, daß die Brücken



dieses Kontinuum verursachen und daß bei diesen Brücken das Gewicht der Grenzstruktur I bei weitem überwiegt. Diese Brücken sind leicht polarisierbar, obwohl das Potential des Brückenprotons bereitseine relativ tiefe Mulde am Anion hat.

Das Kontinuum ist nicht nur bei großen, sondern auch bei kleinen Wellenzahlen sehr intensiv, was darauf schließen läßt, daß das Potential nicht sehr unsymmetrisch ist, obwohl sich das Proton bevorzugt am Anion aufhält.

Bei hohen Konzentrationen beobachtet man eine sehr breite Bande als Schulter der νOH -Schwingung bei 2750 cm^{-1} und eine breite Bande bei 1720 cm^{-1} (Abb. 4.43). Bei diesen Banden handelt es sich um die νOH - und die δOH -Schwingung der Wassermoleküle in den obigen Gruppen. Ihre Lage

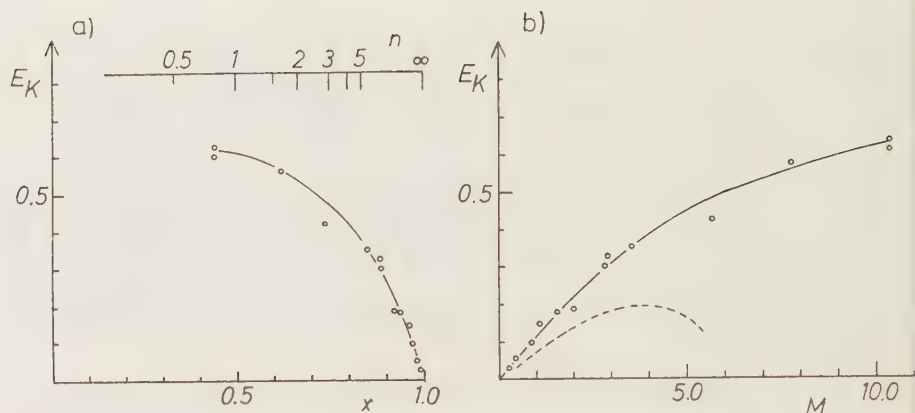


Abb. 4.45: Kontinuum von Chromsäurelösungen bei 1900 cm^{-1}
 (a) in Abhängigkeit von x , n und (b) von M ; --- Kontinuum einer Lösung gleicher Protonenkonzentration.

zeigt, daß diese Wassermoleküle vom Proton in etwa ebenso stark beeinflußt werden, wie diejenigen der H_5O_2^+ -Gruppierungen. Neben diesen Wassermolekülen werden aber auch bereits schwächer gebundene beobachtet, wie die VOH -Bande bei 3450 cm^{-1} und die Scherenschwingung bei 1620 cm^{-1} anzeigt.

Die Abb. 4.44 zeigt, daß sich bei $n \approx 5$ die Protonen vom Anion abzulösen beginnen. Die Grenzstruktur II der Säure-Wasser-Brücke bekommt nun meßbares Gewicht, weil sie zunehmend durch die Anwesenheit von Wassermolekülen in eine polarere Umgebung kommt. Es ist bekannt (35), daß hierdurch das Gewicht der polaren Grenzstruktur erhöht wird.

Auch bei Lösungen mit Konzentrationen um 1 molar spielt die Säure-Wasser-Brücke noch vor der Gruppierung H_5O_2^+ für das Kontinuum die Hauptrolle. Dies zeigt die folgende Überlegung: Würden nur H_5O_2^+ -Brücken das Kontinuum verursachen, hätte es den Verlauf, der in Abb. 4.45 (b) gestrichelt ein-

gezeichnet ist. Das beobachtete Kontinuum ist jedoch weit stärker. Man sieht also, daß unter diesen Bedingungen die obigen Säure-Wasser-Brücken eine wesentliche Rolle spielen müssen.

Es läßt sich mit den verwendeten Methoden allerdings nicht klären, inwieweit H_5O_2^+ - oder Säure-Wasser-Brücken vorliegen, denn es ist nicht möglich, die Protonen in der Grenzstruktur II von denen in H_5O_2^+ -Brücken zu unterscheiden.

(v) Zusammenfassung

1. Die Säure-Wasser-Brücken der Chromsäure sind leicht polarisierbar; in ihnen überwiegt die Grenzstruktur mit dem Proton auf der Seite des Anions.
2. Die Wassermoleküle in den Säure-Wasser-Gruppen werden in ihren Schwingungen stark durch das Brückenproton beeinflusst.

IV.4.3 Die Jodsäure

(i) Allgemeines

Der pK_a -Wert der Jodsäure (HJO_3) ist mit 0,77 angegeben (Tab. 2.1). Wasserfrei ist sie ein weißes Pulver; sie konnte bis zu 8 M gelöst werden, was etwa 5 Mol Wasser pro Mol Säure entspricht.

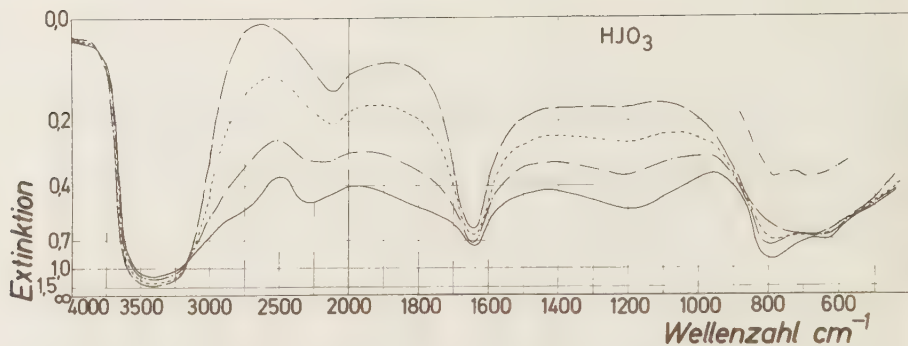


Abb. 4.46: IR-Spektren wässriger Jodsäurelösungen.
 — 8,1 M (n=4,8); --- 4,6 M (10,2); 1,1 M (49);
 — H₂O; — · — Na-Salzlösung.

(ii) Die Spektren

Eine Auswahl der Spektren ist in Abb. 4.46 gezeigt. Die Säure zeigt im gemessenen Wellenzahlenbereich zwei charakteristische Banden. Eine intensive Bande bei 800 cm^{-1} und eine schwächere bei etwa 650 cm^{-1} . Es handelt sich bei diesen Banden um die ν_{as} - und die ν_{s} -Schwingung der JO_2 -Gruppe (800 cm^{-1}) und um die $\nu_{\text{J-O}}$ Schwingung (650 cm^{-1}) (38).

(iii) Der Dissoziationsgrad

Da das JO_3^- -Ion eine breite Bande bei 790 cm^{-1} hat (Abb. 4.46), die den Valenzschwingungen zugeordnet wird (38), und da die Überlappung mit den Banden der undissoziierten Säure daher zu groß ist, läßt sich aus den Banden der Dissoziationsgrad nicht bestimmen. Wie die Stärke des Kontinuums im Folgenden zeigen wird, hält sich das Proton jedoch bevorzugt am Jodation auf.

(iv) Das Kontinuum

Der Verlauf und die Stärke der kontinuierlichen Absorption dieser Säure ist in Abb. 4.47 gezeigt. Der Vergleich mit dem Kontinuum vollständig dissoziierter Säuren zeigt,

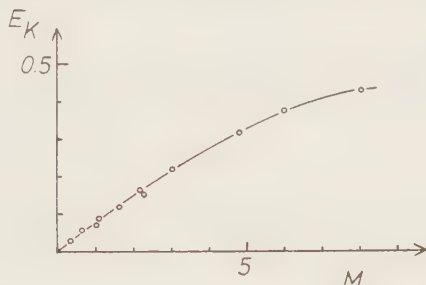


Abb. 4.47: Kontinuum wässriger Jodsäurelösungen bei 1900 cm^{-1} .

daß die molare Extinktion bezogen auf ein Mol Säure nur etwa 60% der Stärke von H_5O_2^+ -haltiger Lösung gleicher Konzentration erreicht. Den Spektren (Abb. 4.46) entnimmt man, daß das Kontinuum auch bei kleineren Wellenzahlen relativ intensiv ist.

Das Potential in den Säure-Wasser-Brücken, die wieder das Kontinuum verursachen, hat seine tiefere Mulde auf der Seite des Anions, denn die Säuremoleküle dissoziieren - wie die Stärke des Kontinuums zeigt - auch bei Konzentrationen um 1 molar nicht vollständig. Die Tatsache, daß auch bei kleineren Wellenzahlen das Kontinuum relativ stark ist (Abb. 4.46) spricht jedoch wie bei der Chromsäure dafür, daß das Potential nicht sehr unsymmetrisch ist.

Der Vergleich der HJO_3^- mit den H_2CrO_4 -Spektren im Bereich der Wasserbanden zeigt weiter, daß die H_2O -Moleküle

in den Säure-Wasser-Gruppen nicht mehr so stark durch die Brückenprotonen beeinflusst werden, denn die entsprechende Bande solcher Wassermoleküle im Bereich der Deformationsschwingungen um 1700 cm^{-1} ist hier praktisch nicht zu sehen.

(v) Zusammenfassung

Die Säure-Wasser-Brücken der Jodsäure sind polarisierbar.

IV.4.4 Das Natriumhydrogensulfat

(i) Allgemeines

Der pK_a -Wert der Säure HSO_4^- wird durchweg mit Werten um 1,9 angegeben (Tab. 2.1). Sie wurde in Konzentrationen bis 5,7 M gemessen, was 8,4 Mol Wasser pro Mol Säure entspricht.

(ii) Die Spektren

Abb. 4.48 zeigt Spektren wässriger NaHSO_4 -Lösungen und den Ausschnitt aus einem Na_2SO_4 -Spektrum. In den Spektren

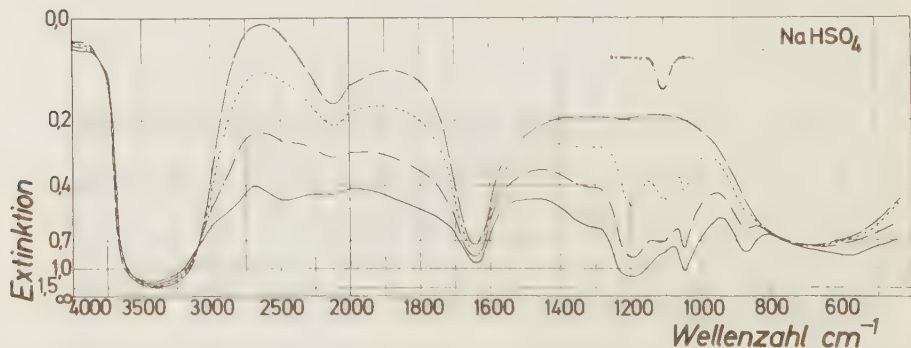


Abb. 4.48: NaHSO_4 -Spektren: — 5,7 M ($n=8,4$); --- 2,8 M (17); 0,9 M (57); —·— H_2O ; ——— Na_2SO_4 -Lösung.

der wässrigen Na_2SO_4 -Lösungen findet man eine breite Bande bei 1100 cm^{-1} . Sie wird der dreifach entarteten V_3 -Schwingung des SO_4^{2-} -Ions zugeschrieben (38). In den Spektren der Hydrogensulfatlösungen beobachtet man Banden bei 1200, 1050 und 990 cm^{-1} , die der Gruppierung O_3SOH^- zugeordnet sind. Es handelt sich um die $\text{V}_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ -, die $\text{V}_s(\text{SO}_3)$ - und VS-O -Bande dieses Ions. Daneben sieht man bei 1100 cm^{-1} die Bande des SO_4^{2-} -Ions.

(iii) Der Dissoziationsgrad

Bei der quantitativen Auswertung der Banden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades wurde das in Kap. II.5 erwähnte Rechenprogramm eingesetzt. Die 1100 cm^{-1} -Bande der Na_2SO_4 -Lösungen diente als Eichung für die Konzentration der SO_4^{2-} -Ionen. Damit wurde der Dissoziationsgrad in den NaHSO_4 -Lösungen bestimmt (Abb. 4.49). Im Folgenden wird der Diskussion dieser Dissoziationsgrad zugrunde gelegt, denn die in der Literatur aus RAMAN-Messung gewonnenen Werte zeigen schon untereinander starke Abweichungen (50,51).

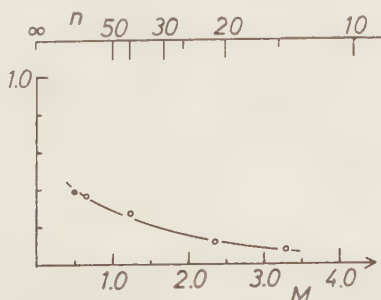


Abb. 4.49: Dissoziationsgrad von HSO_4^- -Ionen in Abhängigkeit von M und n.

Als Kontrolle wurde wieder entsprechend dem Vorgehen bei der Chromsäure die sich ergebende HSO_4^- -Ionenkonzentration gegen die Intensität der ihnen zugeordneten 1200 cm^{-1} -Bande aufgetragen; der Zusammenhang war wieder linear, was die Konzentrationsunabhängigkeit der molaren Extinktion der Banden anzeigt.

(iv) Das Kontinuum

Die Extinktion des Kontinuums in Abhängigkeit von der Säurekonzentration zeigt die Abb. 4.50. Zum Vergleich ist die Extinktion des Kontinuums eingetragen, die man beobachten müßte, wenn alle vom Anion abgelösten Protonen in H_5O_2^+ -Gruppierungen vorlägen. Diese ist aus der Konzentration abgelöster Protonen und der molaren Extinktion der H_5O_2^+ -Gruppierungen bei gleicher Konzentration errechnet. Der Vergleich dieser Kurven zeigt, daß bevorzugt Gruppierungen vorliegen müssen, die eine schwächere molare Extinktion des Kontinuums haben als H_5O_2^+ . Bei diesen kann es sich nur um leicht polarisierbare Säure-Wasser-Brücken handeln.

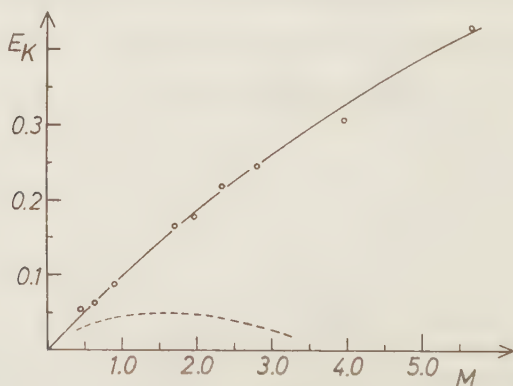


Abb. 4.50: Kontinuum von NaHSO_4 -Lösungen bei 1900 cm^{-1} .

----- : Kontinuum von Lösungen gleicher H^+ -Konzentration.

Ob neben diesen Gruppierungen auch noch H_5O_2^+ in dem untersuchten Konzentrationsbereich vorliegt, läßt sich nicht entscheiden, da spektroskopisch kein Unterschied zwischen Protonen in H_5O_2^+ -Brücken und solchen in der Grenzstruktur II der Säure-Wasser-Brücken besteht.



Die Stärke des Kontinuums ist etwa ebenso groß wie bei den Spektren der Jodsäure.

(v) Zusammenfassung

Die Säure-Wasser-Brücken in wässrigen Hydrogensulfatlösungen sind polarisierbar.

IV.4.5 Das Natriumhydrogenselenat

(i) Allgemeines

Mit einem pK_a -Wert von 2,0 (Tab. 2.1) läßt sich für die NaHSeO_4 -Lösungen ein ähnliches Ergebnis erwarten wie für NaHSO_4 . Die höchste gemessene Konzentration von 5,0 M enthielt noch 8,5 Mol Wasser pro Mol NaHSeO_4 .

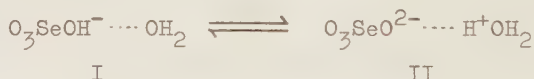
(ii) Die Spektren

Die Spektren wässriger NaHSeO_4 -Lösungen zeigt Abb. 4.51 zusammen mit einem Ausschnitt eines Na_2SeO_4 -Spektrums. Im Spektrum der Na_2SeO_4 -Lösung findet man eine intensive Bande bei 870 cm^{-1} , die der ν_3 -Schwingung des SeO_4^{2-} -Ions zuge-

geschrieben wird (52). In den Spektren der NaHSeO_4 -Lösungen finden sich die V_e - und die V_s -Schwingung der SeO_3 -Gruppe des HSeO_4^- -Ions bei 920 und 865 cm^{-1} sowie die $V_{\text{Se-O}}$ -Bande bei 730 cm^{-1} . Der Gang dieser Banden mit zunehmender Konzentration zeigt, daß die Bande bei 920 cm^{-1} im Vergleich zur Bande bei 865 cm^{-1} viel stärker zunimmt. Dies läßt sich damit erklären, daß die Bande bei 865 cm^{-1} im Bereich niedriger Konzentrationen nicht mehr nur von der Schwingung der HSeO_4^- -Ionen, sondern auch von der V_3 -Schwingung des SeO_4^{2-} -Ions stammt.

(iii) Der Dissoziationsgrad

Dieser letzte Gesichtspunkt zeigt, daß sich - wie beim HSO_4^- - mit zunehmender Verdünnung die Protonen ablösen oder in die Grenzstruktur II der Säure-Wasser-Brücke übergehen.



Wegen der Überlagerung der Banden beider Ionen ist jedoch eine quantitative Auswertung nicht möglich. Die relativ große Intensität der Bande bei 920 cm^{-1} (Abb. 4.51) im Fall der 5 molaren Lösung zeigt jedoch, daß sich unter diesen Bedingungen die Mehrzahl der Protonen an den Anionen aufhält.

(iv) Das Kontinuum

Die Extinktion des Kontinuums in Abhängigkeit von der Säurekonzentration zeigt die Abb. 4.52. Auch hier beobach-

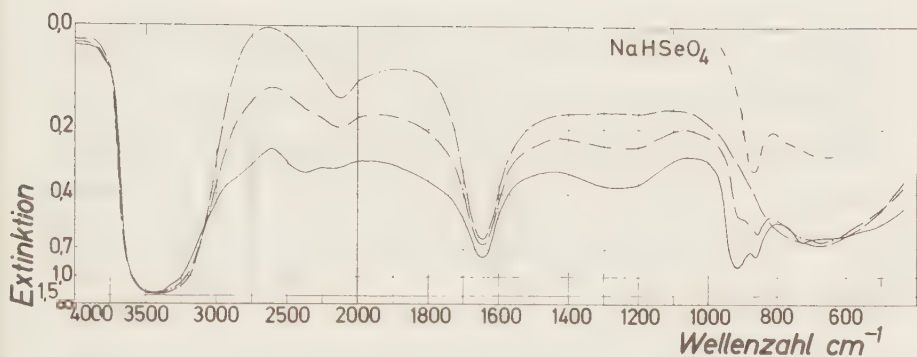


Abb. 4.51: IR-Spektren wässriger NaHSeO_4 -Lösungen.

— 5,0 M ($n=8,5$); — — — 1,6 M (33,8); — · — H_2O ;
 · · · · Na_2SeO_3 -Lösung.

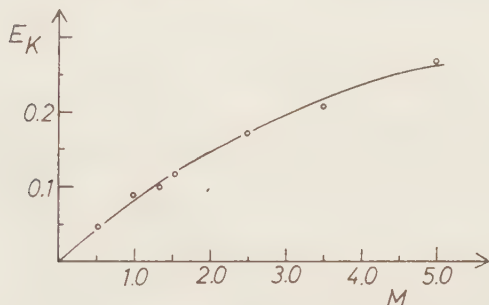


Abb. 4.52: Kontinuum wässriger NaHSeO_4 -Lösungen

tet man ein intensives Kontinuum sowohl bei großen als auch bei kleinen Wellenzahlen.

Nach Paetzold (52) hat das SeO_4^{2-} -Ion eine größere Affinität zu Protonen als das SO_4^{2-} -Ion. Hiernach muß man annehmen, daß dieses Kontinuum insbesondere bei hohen Konzentrationen nahezu ausschließlich durch die polarisierbaren Säure-Wasser-Brücken verursacht wird, wobei der Grenzstruktur I ein relativ großes Gewicht zukommt. Das Potential des Protons in der Brücke hat zwar eine relativ tiefe Mulde auf

der Seite des Anions, aber dennoch zeigt die Tatsache, daß das Kontinuum auch bei kleinen Wellenzahlen intensiv ist, ein nicht sehr unsymmetrisches Potential in diesen Brücken an.

Die Stärke des Kontinuums liegt nur geringfügig unterhalb der von NaHSO_4 -Lösungen.

(v) Zusammenfassung

Die Säure-Wasser-Brücken in wässrigen Hydrogenselenatlösungen sind polarisierbar.

IV.4.6 Phosphorsäure, phosphorige und unterphosphorige Säure

(i) Allgemeines

Die Phosphorsäure ist dreibasig und ihre erste Stufe hat einen pK_a -Wert von 2,2 (Tab. 2.1). Die Vorgänge bei der zweiten ($\text{pK}_a = 6,9$) und dritten Stufe ($\text{pK}_a = 11,3$) werden im Folgenden nicht diskutiert. Die leicht polarisierbaren Brücken in Phosphorsäure- und Phosphatlösungen wurde bereits von Schiöberg et al. (53) untersucht.

Die phosphorige Säure ist zweibasig und hat pK_a -Werte bei 2,2 und 6,6 (Literatur zu Tab. 2.1). Die Vorgänge bei der zweiten Dissoziationsstufe sollen im Folgenden nicht diskutiert werden.

Die unterphosphorige Säure ist einbasig und hat einen pK_a -Wert von 1,1 (Tab. 2.1).

Alle diese Säuren haben in reinem Zustand Schmelzpunkte über 20°C ; da sie sich jedoch leicht unterkühlen lassen, konnten sie bei 20°C im flüssigen Zustand untersucht werden.

(ii) Die Spektren

Die Abb. 4.53, 4.54 und 4.55 zeigen Spektren wässriger Lösungen dieser Säuren. Zum Vergleich ist stets das Spektrum

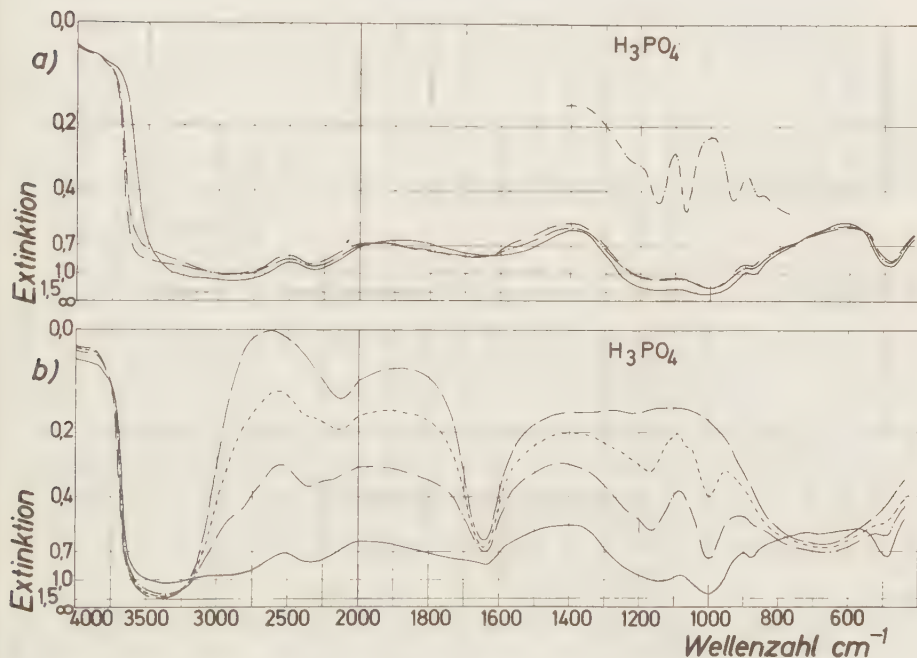


Abb. 4.53: IR-Spektren wässriger H_3PO_4 -Lösungen.

(a) — 18,6 M ($n=0,1$); — 14,7 M ($1,0$);

— 12,2 M ($1,8$);

(b) — 9,1 M ($3,3$); — 2,5 M ($19,4$);

— 0,75 M (71); — H_2O ; — NaH_2PO_4 -Lösung.

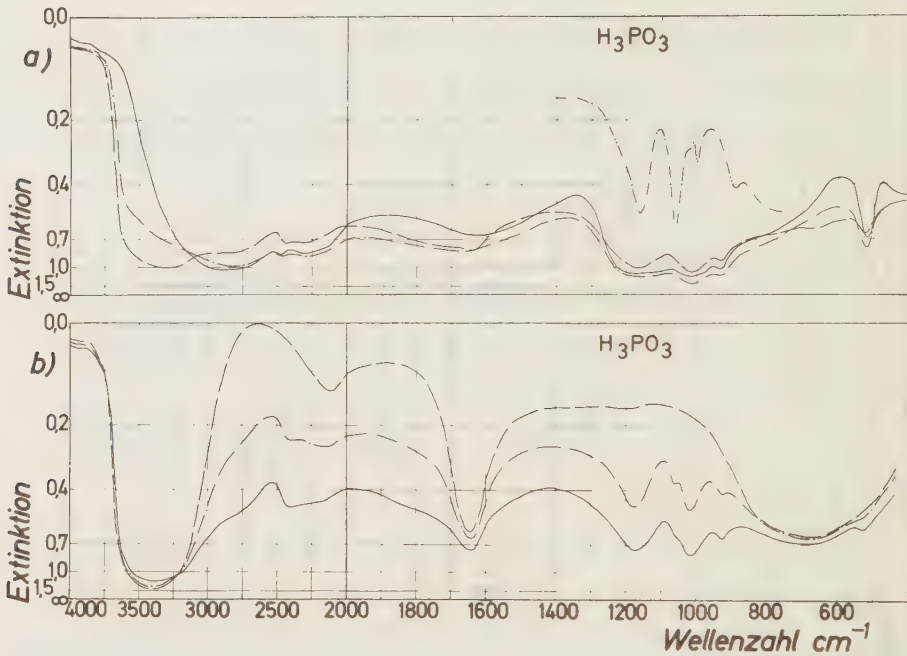


Abb. 4.54: IR-Spektren wässriger H_3PO_3 -Lösungen.

(a) — 19,6 M (n=0,0); — 16,6 M (0,7); — 10,5 M (2,5);
 (b) — 4,5 M (9,7); — 1,9 M (25,9); — H_2O ;
 - - - - NaH_2PO_3 -Lösung.

einer Lösung des Salzes der ersten Stufe angegeben. Die Zuordnungen der wichtigsten Banden sind in der Tab. 4.5 zusammengefaßt.

H_3PO_4 : δPOH	1240	VP=O	1170	$\text{V}_e \text{P(OH)}_3$	1010
H_2PO_4^- : $\text{V}_s \text{PO}_2$	1065				
H_3PO_3 :		VP=O	1175	$\text{V}_{as} \text{P(OH)}_2$	1020
H_2PO_3^- : ?	1065				
H_3PO_2 :		VP=O	1175	VP-O	970
H_2PO_2^- : $\text{V}_{as} \text{PO}_2$	1160	$\text{V}_s \text{PO}_2$	1040		

Tab. 4.5: Zuordnung von PO-Säurebanden nach (38,54,55).

(iii) Die Dissoziation

Mit zunehmender Verdünnung beginnt bei Phosphorsäurelösungen bei 1065 cm^{-1} die Bande der symmetrischen PO_2 -Valenzschwingung von H_2PO_4^- -Ionen aufzutauchen. Entsprechende Banden findet man in den H_3PO_3^- - und den H_3PO_2 -Lösungen mit zunehmender Verdünnung bei 1065 und 1040 cm^{-1} . Die Banden nehmen aber auch mit zunehmender Verdünnung nur langsam an Intensität zu. Eine Abschätzung zeigt, daß auch in den 0,5 molaren Lösungen der Dissoziationsgrad von H_3PO_4^- und H_3PO_3^- -Lösungen höchstens 0,15 und bei H_3PO_2 -Lösungen höchstens 0,25 beträgt.

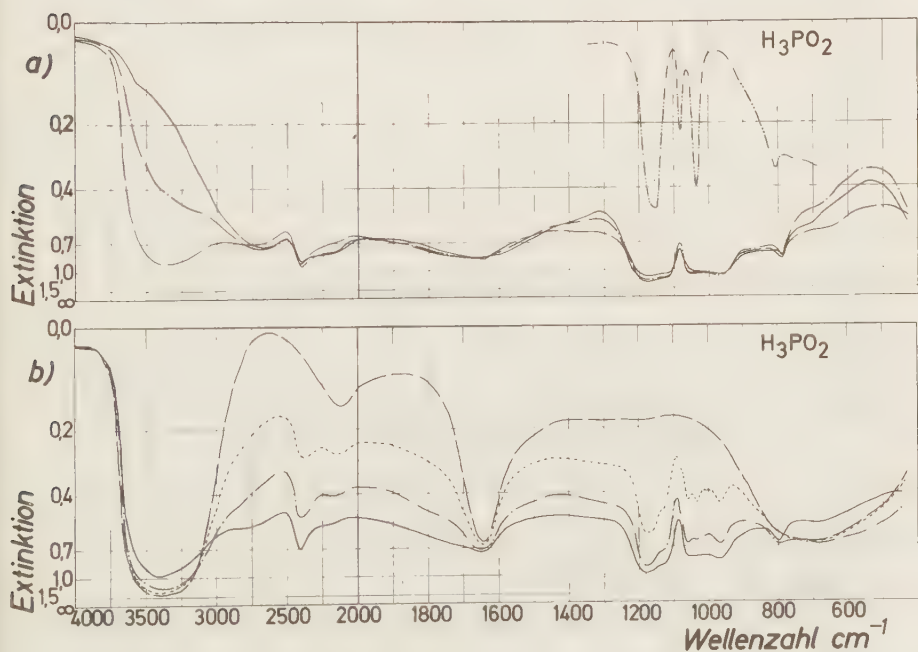


Abb. 4.55: H_3PO_2 -Spektren: (a) — 22,1 M (n=0,0);
 — 19,7 M (0,35); — 14,4 M (1,4); (b) — 11,5 M (2,4);
 — 5,7 M (7,3); - - - 2,9 M (17,1); — H_2O ; - - - NaH_2PO_3 .

(iv) Das Kontinuum

In den Abb. 4.56, 4.57 und 4.58 ist die kontinuierliche Absorption dieser drei Säuren in Abhängigkeit von x , n und M aufgetragen. Sowohl die Spektren wie auch die Abhängigkeit von n zeigen, daß auch im Fall der völlig wasserfreien Säure in allen Fällen ein intensives Kontinuum zu beobachten ist. Bei den leicht polarisierbaren Brücken, die diese Kontinua der vorliegenden Säurelösungen verursachen, kann es

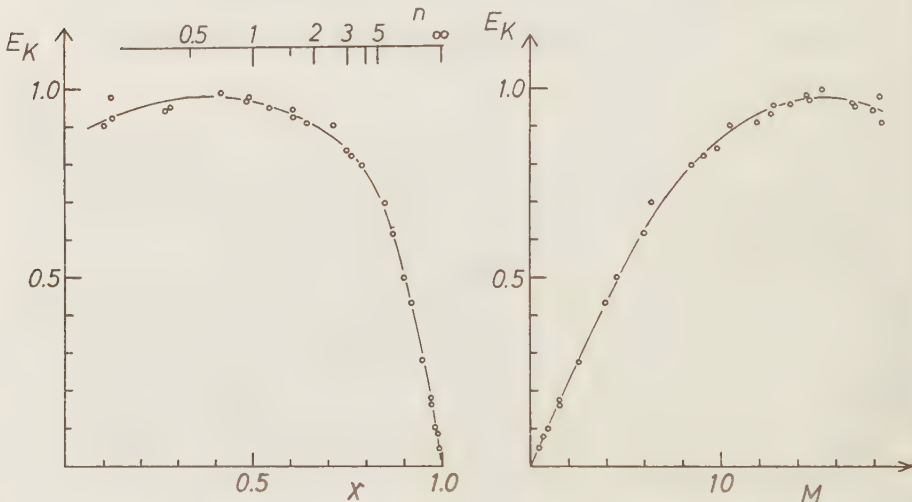


Abb. 4.56: IR-Kontinuum wässriger H_3PO_4 -Lösungen in Abhängigkeit von x , n und M .

sich nur um Brücken handeln, die POH-Gruppen zu den P=O-Gruppen benachbarter Phosphorsäuremoleküle ausbilden.

Zunächst soll die Struktur dieser Säuren bei praktisch wasserfreien Konzentrationen betrachtet werden.

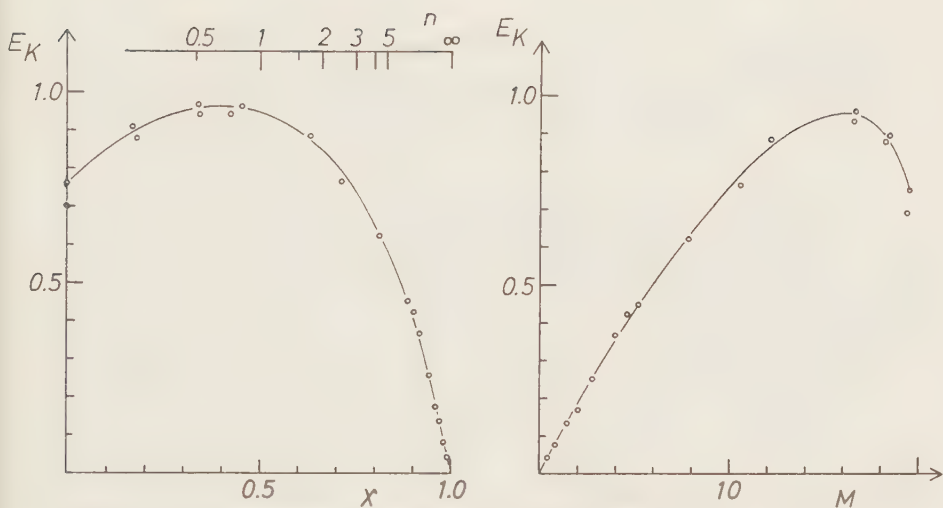


Abb. 4.57 : Kontinuum wässriger H_3PO_3 -Lösungen in Abhängigkeit von x , n und M .

a) $n=0$

In allen Säuren liegt - wie das intensive Kontinuum zeigt - ein ausgedehntes Netzwerk von polarisierbaren Wasserstoffbrücken vor.

Im Falle der unterphosphorigen Säure beobachtet man im Spektrum (Abb. 4.55) einen breiten Bereich von ν_{OH} -Schwingungen um 2500 cm^{-1} (Bei der etwas schärferen 2400 cm^{-1} -Bande (55) handelt es sich um die asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der PH_2 -Gruppe.). Bei 3570 cm^{-1} wird in der Flanke dieser Bande eine schwache Schulter beobachtet, die die Anwesenheit weniger schwach gebundener OH-Gruppen anzeigt. Die Zahl der P-OH-Gruppen, die keinen Akzeptor findet, ist also sehr klein. In der Flüssigkeit wird daher ein ausgedehntes System von Ketten vorliegen, die folgende

Form haben:

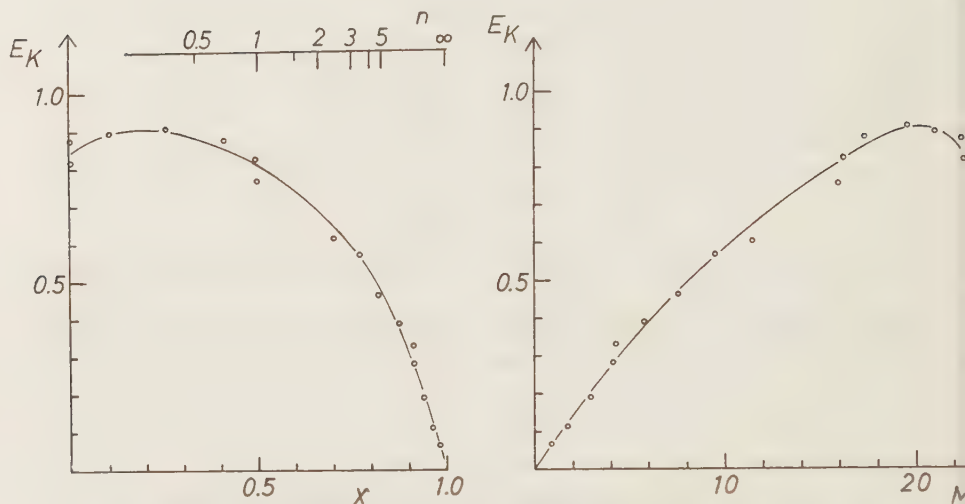
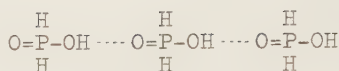


Abb. 4.58: Kontinuum wässriger H_3PO_2 -Lösungen bei 1900 cm^{-1} in Abhängigkeit von x , n und M .

Im Fall der phosphorigen Säure (H_3PO_3) beobachtet man im Spektrum oberhalb von 2000 cm^{-1} neben der $\nu \text{ P-H}$ -Bande bei 2410 cm^{-1} die OH-Valenzschwingungen der Flüssigkeit.

Eine Bande schwach gebundener OH-Gruppen ist praktisch nicht zu sehen (Abb. 4.54). Dies und das intensive Kontinuum bedeuten, daß praktisch alle P-OH-Gruppen mit den P=O-Gruppen benachbarter Moleküle über kräftige Wasserstoffbrücken verbunden sind. Dabei dient eine P=O-Gruppe zwei OH-Gruppen als Akzeptor.

Bei der Phosphorsäure findet man neben der bandenähnlichen Absorption um 3000 und 2200 cm^{-1} , die sich nach kleinen Wellenzahlen als Kontinuum fortsetzt, auch intensive Absorption bei Wellenzahlen über 3500 cm^{-1} . Dies und das intensive Kontinuum zeigen, daß wieder ein Netzwerk polarisierbarer Brücken vorliegt, daß es aber im Gegensatz zu den anderen Säuren auch eine größere Zahl von P-OH-Gruppen gibt, die nur relativ schwach an ihre Umgebung gebunden sind. Dies ist verständlich, da in diesem Fall die Anzahl der Wasserstoffbrückendonorguppen (P-OH) größer ist als die der Akzeptorstellen (P=O). In dem Netzwerk bindet eine P=O-Gruppe zwei P-OH-Gruppen, und da im H_3PO_4 -Molekül drei P-OH-Gruppen vorliegen, findet im Mittel eine keine Akzeptorstelle.

Die Gestalt der Potentiale in diesen Säure-Säure-Brücken wird beeinflußt durch Folgendes:

Einmal ist die OH-Gruppe dieser Säuren im Hinblick auf den pK_a -Wert kein sehr kräftiger Donor. Da aber gleichzeitig die O=P-Gruppen recht kräftige Akzeptoren sind, wird das Potential in einer isolierten P-OH---O=P - Brücke nicht sehr unsymmetrisch sein.

Weiter wird im Netzwerk der Brücken die Donoreigenschaft einer OH-Gruppe dadurch erhöht, daß die O=P-Gruppe des gleichen Moleküles als Akzeptor dient. Das Potential des Protons in der Brücke zwischen den Säuremolekülen wird dadurch symmetrischer.

b) $n < 1$

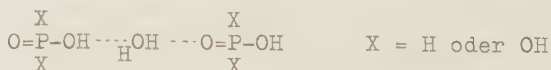
Beim Übergang von $n=0$ zu $n=1$ ändert sich das Kontinuum

aller drei Säuren kaum. Bei der H_3PO_4 - und der H_3PO_3 -Lösung zeigt sich sogar eine geringfügige Zunahme (Abb. 4.56 und 4.57), obwohl die Molarität dieser Säuren abnimmt und man darüber hinaus annehmen muß, daß die Anwesenheit von Wassermolekülen das Netzwerk in den Flüssigkeiten zerreißt.

Bei der unterphosphorigen Säure beobachtet man bei $n=1$ eine intensive OH-Valenzschwingung von Wassermolekülen bei 3370 cm^{-1} und eine sehr schwache Schulter freier OH-Gruppen bei 3600 cm^{-1} . Bei der phosphorigen Säure ist die Bande der freien OH-Gruppen der Wassermoleküle im Vergleich zu der der gebundenen relativ intensiver. Im Fall der Phosphorsäure wird dann schließlich die Absorption der sehr schwach gebundenen OH-Gruppen sehr intensiv. Dieser Gang der Zunahme schwach gebundener OH-Gruppen spiegelt den Gang des Verhältnisses von Donor- zu Akzeptorgruppen bei diesen Säuren wider.

Obwohl man bei allen drei Säuren eine OH-Valenzschwingung der ersten Wassermoleküle beobachtet, taucht beim Übergang von $n=0$ zu $n=1$ keine Scherenschwingung dieser Wassermoleküle auf.

Dies deutet darauf hin, daß die Wassermoleküle in der Lösung mit ihrer einen OH-Gruppe relativ stark gebunden sind, während die zweite nur schwach an die Nachbarmoleküle bindet. In solchen Fällen beobachtet man nämlich die ν_{as} -Bande der Wassermoleküle bei relativ hohen (ca. 3500 cm^{-1}) und die ν_{s} -Bande bei relativ niedrigen (ca. $2500 - 3000\text{ cm}^{-1}$) Wellenzahlen (44). Es sind bei $n=1$ also Säure-Wasser-Brücken der Art



für das Kontinuum verantwortlich; dabei ist die $\text{P-OH}\cdots\text{OH}-\text{H}$ Brücke polarisierbar.

c) $n > 1$

Die Extinktion des Kontinuums nimmt infolge der Verdünnung mit zunehmendem n ab (Abb. 4.56 - 58). Dieses Kontinuum wird durch die polarisierbaren Brücken in den Säure-Wasser-Gruppierungen verursacht. Hierbei bekommt die Grenzstruktur mit dem Proton am Wassermolekül erst wahrnehmbares Gewicht bei Konzentrationen unter 3,5 M, wie die Betrachtung der entsprechenden Banden in den Säurespektren zeigt.

Auch bei großen Verdünnungen ist die molare Extinktion des Kontinuums bezogen auf die Zahl der Säuremoleküle bei H_3PO_2 kleiner als bei H_3PO_3 und H_3PO_4 . Die Ursache hierfür sind die zusätzlichen OH-Gruppen dieser beiden letzten Säuren, die mehr $\text{P-OH}\cdots\text{OH}_2$ -Brücken ausbilden können.

(v) Zusammenfassung

1. In wasserfreiem H_3PO_4 , H_3PO_3 und H_3PO_2 bilden sich leicht polarisierbare Brücken zwischen Säuremolekülen aus.
2. In wässrigen Lösungen liegen leicht polarisierbare Säure-Wasser-Brücken vor; in ihnen ist das Proton praktisch ausschließlich auf der Seite des Anions.

IV.4.7 Die Arsensäure

(i) Allgemeines

Der pK_a -Wert der Arsensäure wird mit 2,5 angegeben (Tab. 2.1). Die Säure wurde durch Mischen von $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ mit Wasser hergestellt. Dabei bildet sich die dreibasische Säure H_3AsO_4 . Die konzentrierteste auf diese Weise gewonnene Säure enthielt noch etwa 0,5 Mol Wasser pro Mol Säure.

(ii) Die Spektren

Die Spektren wässriger Arsensäurelösungen zeigt die Abb. 4.59. Alle Banden des AsO_4 -Gerüsts liegen unterhalb 1000 cm^{-1} , so daß die $\delta AsOH$ -Bande um 1230 cm^{-1} deutlich zu sehen ist. Die Bande bei 2380 cm^{-1} , die in ähnlicher Weise auch schon bei einigen anderen Säuren zu sehen war, wird der Oberschwingung dieser Deformationsschwingung zugeordnet, die durch Fermi-Resonanz mit den νOH -Schwingungen an Intensität gewinnt (56).

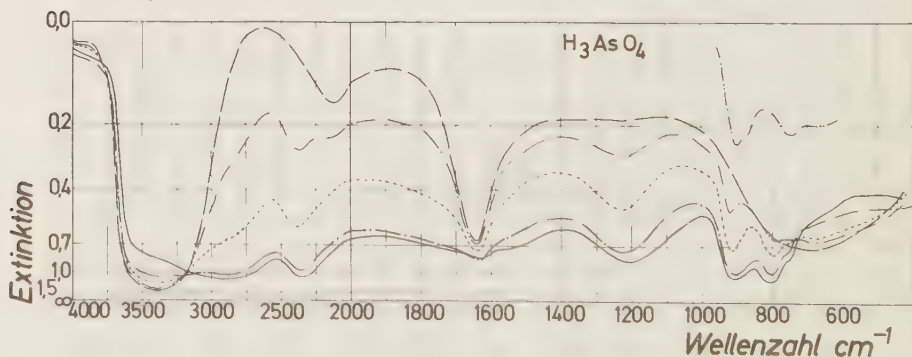


Abb. 4.59: IR-Spektren wässriger H_3AsO_4 -Lösungen.

— 14,8 M (n=0,49); ——— 10,8 M (1,9);
 - - - - 7,5 M (9,5); — · — · 1,4 M (35,6); — — — H_2O ;
 · · · · · NaH_2AsO_4 -Lösung.

(iii) Die Dissoziation

Der Vergleich der Säure- mit den NaH_2AsO_4 -Lösungsspektren (Abb. 4.59) zeigt, daß auch in 0,8 molarer Lösung noch keine im Spektrum wahrnehmbare Dissoziation auftritt.

(iv) Das Kontinuum

Der Verlauf der kontinuierlichen Absorption (Abb. 4.60) ist ähnlich dem der Phosphorsäure. Unterhalb von $n=1$ ändert

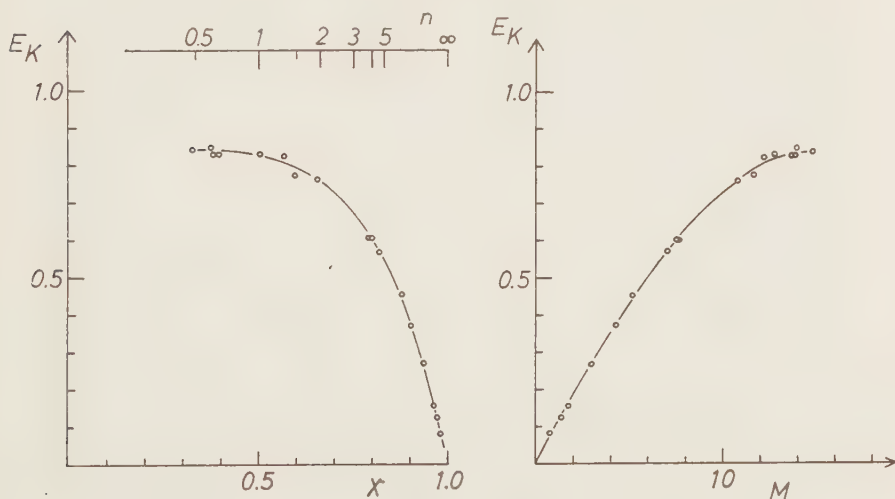


Abb. 4.60: Kontinuum von H_3AsO_4 -Lösungen bei 1900 cm^{-1} in Abhängigkeit von x , n und M .

sich das Kontinuum praktisch nicht. Die Tatsache, daß man auch für $n < 1$ ein intensives Kontinuum beobachtet, zeigt, daß - wie bei der Phosphorsäure - ein Netzwerk leicht polarisierbarer Wasserstoffbrücken vorliegt. Es gibt auch hier wieder einen Überschuß an Donor-Gruppen (OH) im Ver-

gleich zur Zahl der Akzeptorgruppen ($O=As$).

Da das Kontinuum auch bei hohen Konzentrationen nicht zurückgeht, müssen dort neben den polarisierbaren Säure-Wasser-Brücken auch wieder solche zwischen Säuremolekülen vorliegen.

In den Säure-Wasser-Brücken, die ab $n=1$ für das Kontinuum verantwortlich sind, ist das Proton auch bei den geringen Konzentrationen (um 1 molar) noch praktisch vollständig auf der Seite des Anions. Das Potential des Brückenprotons ist demnach sehr unsymmetrisch. Dies äußert sich auch noch dadurch, daß die molare Extinktion des Kontinuums bezogen auf die Säurekonzentration unterhalb derjenigen der Phosphorsäure liegt.

(v) Zusammenfassung

1. In wasserarmen ($n < 1$) H_3AsO_4 -Lösungen bilden sich leicht polarisierbare Säure-Säure-Brücken.
2. In wässrigen Lösungen liegen leicht polarisierbare Säure-Wasser-Brücken vor; auch in ca. 1 molaren Lösungen sind praktisch alle Protonen auf der Seite des Anions.

IV.4.8 Die selenige Säure

(i) Allgemeines

Der pK_a -Wert der selenigen Säure beträgt 2,5 (Tab. 2.1). Die Struktur dieser Säure ist geklärt: sie liegt zweibasig

in der Form $\text{O}=\text{Se}(\text{OH})_2$ vor (57). Wasserfrei ist sie ein weißes Pulver, und sie konnte bis zu 12,3 molaren Konzentrationen gemessen werden, was 2,1 Mol Wasser pro Mol Säure entspricht.

(ii) Die Spektren

In Abb. 4.61 sind IR-Spektren wässriger H_2SeO_3 -Lösungen gezeigt. Die Banden des SeO_3 -Gerüsts befinden sich alle unterhalb von 1000 cm^{-1} . Bei 890 cm^{-1} handelt es sich um die $\text{VSe}=\text{O}$ -Schwingung und bei der breiten Bande um 680 cm^{-1} um die Überlagerung der V_{as} - und V_{s} -Valenzschwingung der $\text{Se}(\text{OH})_2$ -Gruppe. Oberhalb von 1000 cm^{-1} wird die breite Bande um 1220 cm^{-1} der δSeOH -Schwingung zugeordnet (57); bei der Bande um 2420 cm^{-1} wird es sich um die Oberschwingung dieser Deformationsschwingung handeln, die über Fermi-Resonanz mit der VOH -Schwingung bei 2900 cm^{-1} an Intensität gewinnt (56).

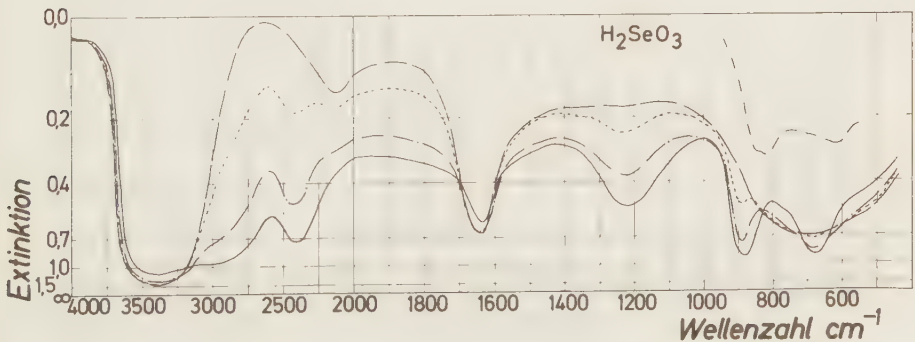


Abb. 4.61: IR-Spektren von wässrigen Lösungen der selenigen Säure. — 12,3 M ($n=2,1$); — 5,6 M (7,6);
 1,8 M (29,2); — — H_2O ;
 — — — NaHSeO_3 -Lösung.

(iii) Die Dissoziation

Der Vergleich von Säure- und Hydrogensalzspektren in Abb. 4.61 zeigt, daß auch in den verdünnteren Säurelösungen keine sichtbaren Spuren von Salzbanden zu sehen sind. Bei Konzentrationen um 1 molar ist die selenige Säure also praktisch nicht dissoziiert.

(iv) Das Kontinuum

Die Spektren zeigen, daß die kontinuierliche Absorption dieser Säure sich nicht mehr weit nach kleineren Wellenzahlen erstreckt, sondern nur noch vom ν_{OH} -Schwingungsbereich um 3000 cm^{-1} bis etwa 1750 cm^{-1} reicht. Dieses Absorptionsverhalten ist charakteristisch für weitgehend unsymmetrische Wasserstoffbrücken. In ihnen entsprechen die absorbierenden Übergänge des Brückenprotons praktisch ν_{OH} -Schwingungen, die zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sind (siehe Kap. III.3.1 und Abb. 3.3). Die Polarisierbarkeit der sich hier bildenden Säure-Wasser-Brücken ist demnach sehr gering. Die Länge dieser Brücken zeigt - wie bei allen Flüssigkeiten - eine breite Verteilung; die relativ kurzen Brücken dieser Verteilung sind noch am leichtesten polarisierbar und damit für das nur noch bei größeren Wellenzahlen beobachtete Kontinuum verantwortlich.

Den konzentrationsabhängigen Verlauf der kontinuierlichen Absorption zeigt die Abb. 4.62. Die Stärke des Kontinuums bezogen auf ein Mol der Säure ist vergleichsweise klein geworden und beträgt nur noch etwa ein Drittel der

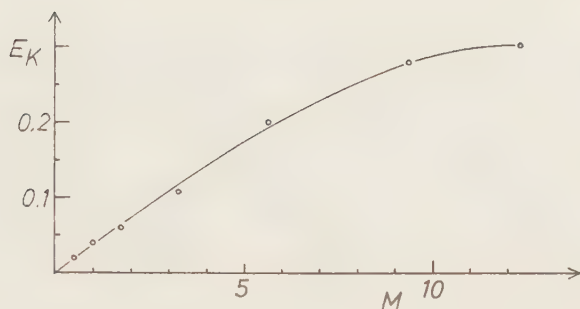


Abb. 4.62: Das Kontinuum der selenigen Säure bei 1900 cm^{-1} .

Stärke von H_5O_2^+ -Brücken.

(v) Zusammenfassung

Die Säure-Wasser-Brücken der selenigen Säure sind nur noch wenig polarisierbar; die kontinuierliche Absorption erstreckt sich nur noch von den VOH -Schwingungen bis etwa 1750 cm^{-1} und nicht mehr bis zu wesentlich kleineren Wellenzahlen.

IV.4.9 Die Difluoressigsäure

(i) Allgemeines

Der pK_a -Wert der Difluoressigsäure ist 1,3 (Tab. 2.1). Sie konnte über den gesamten Konzentrationsbereich bis hin zur wasserfreien Säure gemessen werden.

(ii) Die Spektren

Spektren wässriger Difluoressigsäurelösungen zeigt die Abb. 4.63. Die Valenzschwingung der C=O -Gruppe der undisso-

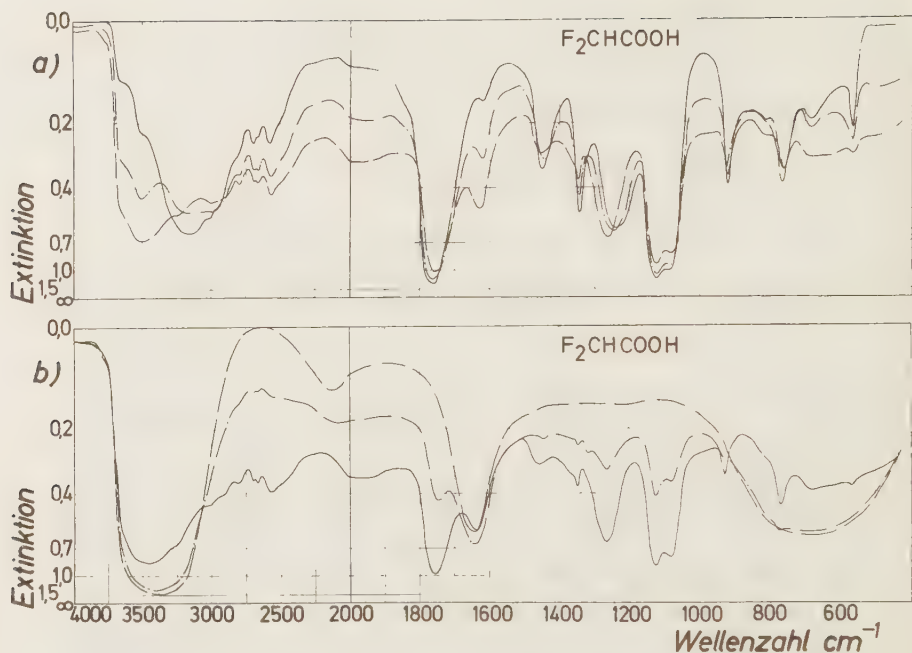


Abb. 4.63: IR-Spektren wässriger CF_2HCOOH -Lösungen.

(a): — 15,6 M ($n=0,0$); — 14,2 M (0,43); — 11,2 M (1,5);
 (b): — 9,3 M (2,6); — 2,44 (19,2); — H_2O .

ziierten Säure liegt bei der reinen Säure bei 1760 cm^{-1} und verschiebt sich beim Übergang von den Dimeren zu den Monomeren nach 1750 cm^{-1} . Die $\nu_{C=O}$ -Schwingung liegt bei 1450 cm^{-1} und koppelt mit der δ_{OH} -Schwingung der Säure, die bei den Dimeren bei 1235 cm^{-1} liegt und sich beim Übergang zu den Monomeren nach 1260 cm^{-1} verschiebt. In den Salzlösungen wird die ν_{as} -Bande der CO_2^- -Gruppe bei 1640 cm^{-1} gefunden, was sich allerdings wegen der Scherenschwingung des Wassers bei 1645 cm^{-1} nur in den Spektren der D_2O -Lösungen beobachten läßt. Daneben findet man in den Salzlösungen zwei inten-

sive Banden, eine bei 1445 cm^{-1} und eine bei 1320 cm^{-1} , von denen die eine der symmetrischen CO_2^- -Valenzschwingung zuzuordnen ist.

(iii) Die Dissoziation

In den Spektren der verdünnten Säurelösungen ist die ν_s -Bande der CO_2^- -Gruppe des Säureanions als schwache Bande bei 1320 cm^{-1} zu sehen. Der Intensitätsvergleich mit der entsprechenden Bande von Lösungen des Na-Salzes läßt die Abschätzung zu, daß in 1 M Lösung der Dissoziationsgrad höchstens 0,15 ist.

(iv) Das Kontinuum

Zwischen etwa 3000 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} entsteht mit Konzentrationsänderung eine kontinuierliche Absorption. Der Verlauf dieser kontinuierlichen Absorption bei 1900 cm^{-1} ist in Abb. 4.64 gezeigt. Unterhalb von 1700 cm^{-1} ist die

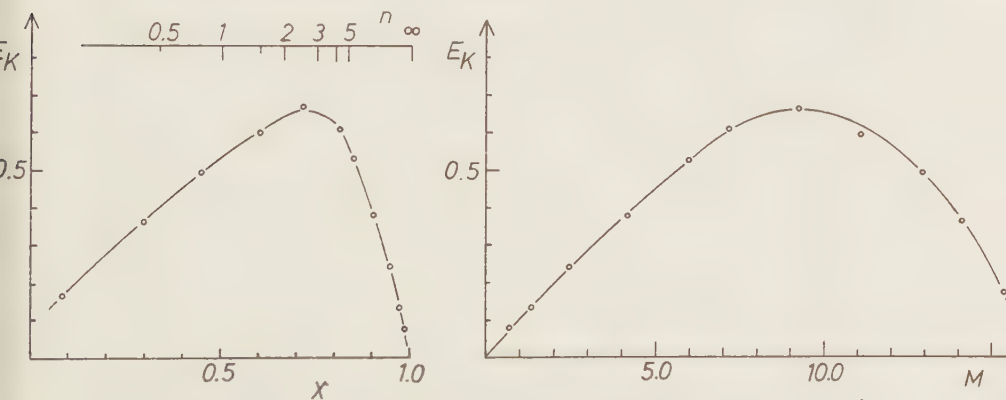


Abb. 4.64: Kontinuum von CF_2HCOOH -Lösungen bei 1900 cm^{-1} in Abhängigkeit von (a) x und n und (b) M .

Zunahme der Absorption gering (Abb. 4.63); sie läßt sich durch Banden und Bandenausläufer in diesem Bereich erklären. Die Absorption um 1000 cm^{-1} dürfte durch die breite γ_{OH} -Bande zustande kommen, während sie unterhalb von 800 cm^{-1} der hier entstehenden Torsionsschwingung der Wassermoleküle zuzuschreiben ist.

a) $n < 1$

Das Verschwinden der OH-Valenzschwingung der Säure bei 3190 cm^{-1} zwischen $n=0$ und $n=1$ und die Verschiebung der δ_{OH} -Schwingung von 1235 nach 1260 cm^{-1} zeigen den Übergang von den Säuredimeren zu den Monomeren an. Die Abb. 4.65 zeigt, daß die nur bei großen Wellenzahlen beobachtete kontinuierliche Absorption linear mit der Wasserkonzentration ansteigt. Damit wird das Kontinuum wieder durch Säure-Wasser-Brücken verursacht.

Der Befund, daß im Spektrum unter diesen Bedingungen keine Banden der Anionen wahrnehmbar sind, zeigt, daß das Gewicht der Grenzstruktur mit dem Proton am Wassermolekül äußerst klein und das Potential bereits recht unsymmetrisch ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Sachverhalt,

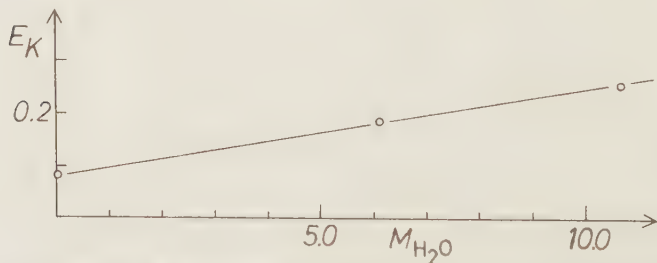


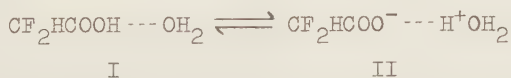
Abb. 4.65: CF_3HCOOH -Kontinuum bei 1900 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Wassermolarität.

daß man das Kontinuum nur im Bereich größerer Wellenzahlen beobachtet; denn, wie in Kap. III.3 gezeigt, treten bei relativ unsymmetrischen und langen Brücken Kontinua nur in diesem Bereich auf. Die Polarisierbarkeit dieser Brücken wird hiernach bereits recht klein sein.

Im Bereich der ν_{OH} -Schwingungen entsteht zwischen $n=0$ und $n=1$ bei 3490 cm^{-1} eine Bande, die eine Schulter bei 3630 cm^{-1} hat. Es handelt sich um die Valenzschwingungen der Wassermoleküle in den Säure-Wasser-Brücken. Die Scherenschwingung dieser Moleküle liegt um 1620 cm^{-1} (Abb. 4.63). Die Lage dieser Banden zeigt, daß die Wasserstoffbrücken, die diese Wassermoleküle zu benachbarten Carboxylgruppen ausbilden, nicht sehr kräftig sind.

b) $n > 1$

Abb. 4.64 zeigt, daß die Extinktion des Kontinuums zwischen $n=1$ und $n=3$ noch zunimmt. Dies muß auf den Einfluß der zusätzlichen Wassermoleküle auf die Säure-Wasser-Brücken zurückzuführen sein. Die Brücke wird zunehmend symmetrischer und die Extinktion des Kontinuums steigt infolgedessen. Bestätigt wird dies dadurch, daß bereits bei diesen Konzentrationen die Bande des Säureanions bei 1320 cm^{-1} aufzutau- chen beginnt, die wahrnehmbares Gewicht der Grenzstruktur II der Brücke



anzeigt. Die Anlagerung des 2. und 3. Wassermoleküles hat hierbei - wie unmittelbar verständlich - den größten Einfluß.

Die Stärke der kontinuierlichen Absorption im Bereich großer Wellenzahlen 1 molarer Lösungen ist kleiner als die der unterphosphorigen Säure und größer als die der Arsen-säure. Bei den letzteren Säuren erstreckt sich das Konti-numm aber auch noch nach kleineren Wellenzahlen hin. Dieses unterschiedliche Verhalten deutet darauf hin, daß die Brük-ken zwischen Difluoressigsäure und Wasser relativ lang sind, denn, wie im Kap. III.3 gezeigt, bewirkt nicht nur größere Unsymmetrie, sondern auch zunehmende Länge bei den Brücken, daß sie nur im Bereich größerer Wellenzahlen kontinuierliche Absorption verursachen.

(v) Zusammenfassung

Die Säure-Wasser-Brücken in CF_2HCOOH -Lösungen sind po-larisierbar; in ihnen gewinnt die Grenzstruktur mit dem Proton am Wassermolekül bei Anlagerung weiterer Wassermo-leküle an Gewicht.

IV.4.10 Die Ameisensäure, die Monojod- und die Monochlor-essigsäure

(i) Allgemeines

Der pK_a -Wert der Monochloressigsäure liegt bei 2,85 , derjenige der Monojodessigsäure bei 3,16 und derjenige der Ameisensäure bei 3,75 (Tab. 2.1). Die Ameisensäure wurde über den gesamten Konzentrationsbereich bis zur praktisch wasserfreien Säure gemessen. Die konzentrierteste Monojod-

essigsäure enthielt noch 2,8 und die konzentrierteste Monochloressigsäure noch 1,4 Mol Wasser pro Mol Säure. Bei höheren Konzentrationen sind die beiden letzten Säuren bei 20 °C nicht mehr flüssig.

(ii) Die Spektren

Spektren der drei Säuren zeigen die Abb. 4.66 - 68. Die für die Diskussion des Dissoziationsverhaltens wesentlichen Banden sind jeweils die $\text{VC}=\text{O}$ - und $\text{VC}-\text{O}$ -Bande der undissoziierten und die V_{as} - und V_{s} -Bande der CO_2^- -Gruppe der dissoziierten Säure. Ihre Zuordnung ist in Tab. 4.6 zusammengefaßt.

Säure	CClH_2COOH	CJH_2COOH	HCOOH	
$\text{VC}=\text{O}$	1730	1705	1720	cm^{-1}
$\text{VC}-\text{O}$	1215	1290	1200	cm^{-1}
$\text{V}_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$	1595	1575	1585	cm^{-1}
$\text{V}_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$	1400	1370	1350	cm^{-1}

Tab. 4.6: Zuordnung einiger Banden von CClH_2COOH -, CJH_2COOH - und HCOOH -Lösungen und ihrer Salze (nach (58,59)).

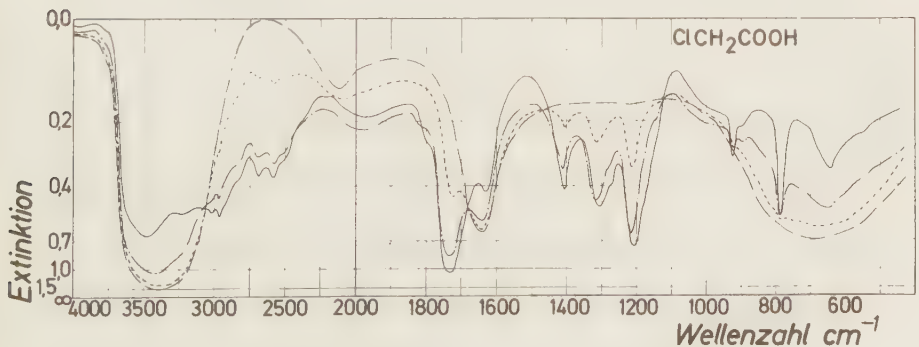


Abb. 4.66: IR-Spektren wässriger CClH_2COOH -Lösungen.

— 11,1 M ($n=1,38$); — 6,8 (4,6); ---- 1,9 M (26); — H_2O .

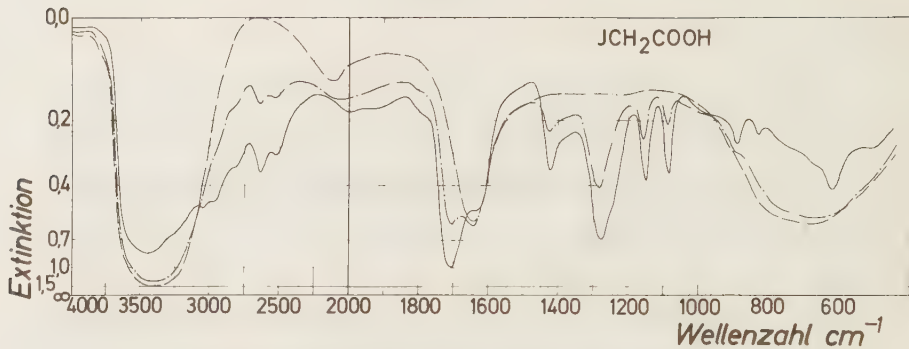


Abb. 4.67: IR-Spektren wässriger CJH_2COOH -Lösungen.

— 7,9 M ($n=2,8$); — 2,8 M (15,3); — — H_2O .

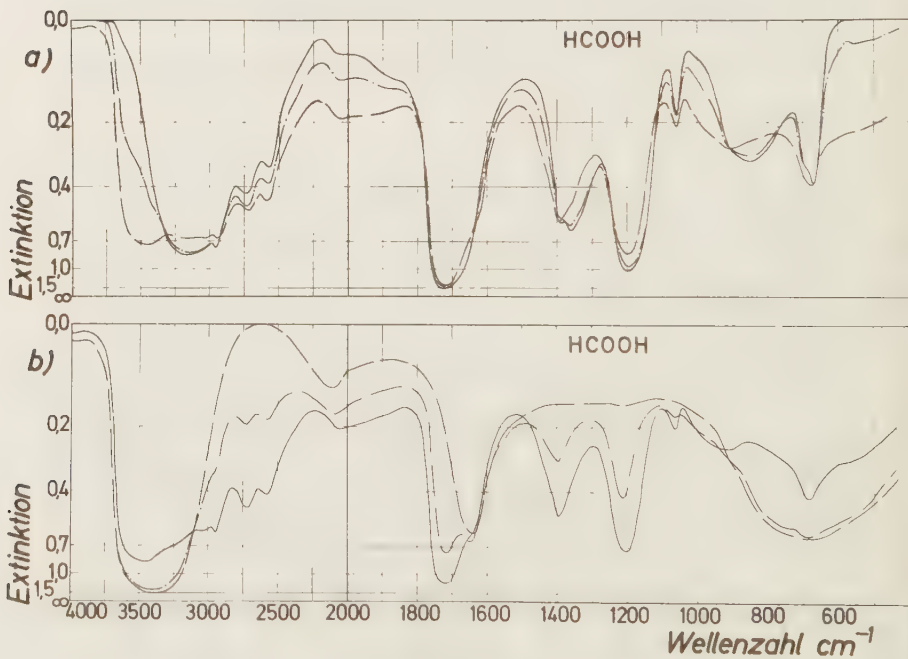


Abb. 4.68: IR-Spektren wässriger HCOOH -Lösungen.

(a) — 26,4 M ($n=0,0$); — 24,6 M (0,15); — — 18,9 M (0,86);

(b) — 15,4 M (1,62); — 4,0 M (11,9); — — H_2O .

(iii) Die Dissoziation

In allen Fällen zeigt der Vergleich mit Spektren der Na-Salzlösungen, daß in den relativ verdünnten, d. h. um 1 molaren Säurelösungen, keine IR-spektroskopisch meßbare Dissoziation auftritt.

(iv) Das Kontinuum

Bei allen Säuren zeigt sich im Bereich zwischen 3000 und 1750 cm^{-1} eine geringfügige Zunahme der kontinuierlichen Absorption mit der Konzentration (Abb. 4.69-71), die im Fall der Ameisensäure bei sehr hohen Konzentrationen wieder zurückgeht. In allen Fällen findet man bei kleinen Wellenzahlen keine Absorption, die sich nicht auf Banden oder

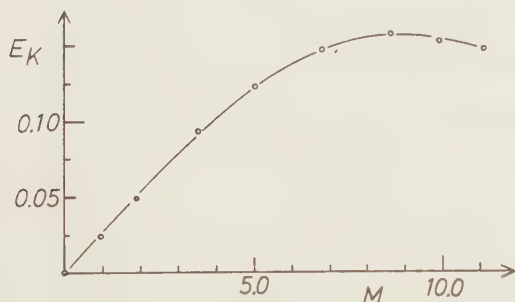


Abb. 4.69: CCl_3COOH -Kontinuum bei 1900 cm^{-1} .

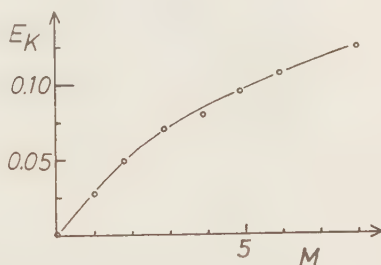


Abb. 4.70: $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ -Kontinuum bei 1900 cm^{-1} .

Bandenausläufer zurückführenläßt. Die Absorptionszunahme bei größeren Wellenzahlen ist auf die Brücken zwischen Säure und Wasser zurückzuführen. Bei allen Säuren ist in diesen Brücken das Protonenpotential schon so unsymmetrisch, daß das Proton praktisch vollständig beim Säuremolekül lokalisiert

siert ist. Die Übergänge des Brückenprotons entsprechen OH-Valenzschwingungen des H-Atoms in einem aufgeweiteten Potential. Die Polarisierbarkeit dieser Brücken ist hier- nach bereits sehr klein.

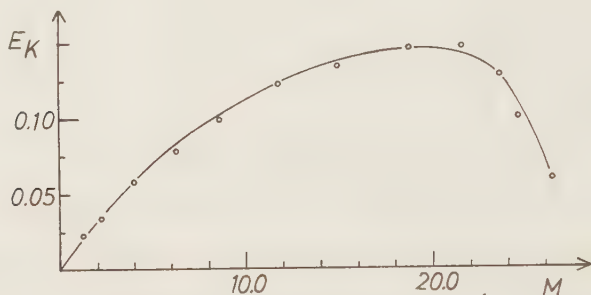


Abb. 4.71: HCOOH-Kontinuum bei 1900 cm^{-1} .

(v) Zusammenfassung

Die kontinuierliche Absorption wässriger $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ -, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ - und HCOOH -Lösungen ist sehr schwach, erstreckt sich nur auf größere Wellenzahlen (3000 bis 1750 cm^{-1}) und entspricht einer aufgeweiteten VOH -Bande.

IV.4.11 Zusammenfassung

Die in IV.4.1 - IV.4.10 diskutierten Säuren unterscheiden sich von den in Kap. IV.3 besprochenen dadurch, daß sie bei den gemessenen Verdünnungen (ca. 1 molar) unvollständig oder praktisch überhaupt nicht dissoziiert sind. Die Wasserstoffbrückenakzeptorstärke der Anionen dieser Säuren ist so groß, daß bei höheren Konzentrationen das Proton in den sich bildenden Säure-Wasser-Brücken überwiegend oder ausschließlich auf der Seite des Anions ist. Die Bildung von $H_5O_2^+$ -Brücken findet nur noch in beschränkterem Ausmaß in den verdünnteren Lösungen einiger Säuren statt.

Weiter hat sich gezeigt, daß mit zunehmender Akzeptorstärke der Anionen bei den Sauerstoffsäuren auch die Sauerstoffatome der Säuremoleküle eine größere Akzeptorstärke haben. Diese führt in den wasserfreien und wasserarmen Flüssigkeiten von H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 und H_3AsO_4 zur Bildung von leicht polarisierbaren Brücken zwischen Säuremolekülen.

Als Maß für die Akzeptorstärke der Anionen in den Säure-Wasser-Brücken kann die molare Extinktion des Kontinuums 1 molarer Säurelösungen genommen werden. Der Vergleich ergibt die folgende Reihenfolge mit zunehmender Akzeptorstärke:

Säure	CF_3COOH	H_2CrO_4	HJO_3	H_3PO_3	HSO_4^-	$HSeO_4^-$
E_K/M	0,125	0,125	0,09	0,09	0,09	0,08
Säure	H_3PO_4	H_3PO_2	H_3AsO_4	CF_2HCOOH	H_2SeO_3	
E_K/M	0,075	0,07	0,055	0,05	0,035	
Säure	$CClH_2COOH$	CJH_2COOH	$HCOOH$			
E_K/M	0,028	0,025	0,018			

Dabei wurde bei den mehrbasigen Säuren der Anteil der zweiten oder höheren Stufe dadurch berücksichtigt, daß die molare Extinktion der entsprechenden Salzlösung dieser Stufe abgezogen wurde.

Der Vergleich der pK_a -Werte dieser Säuren ergibt die folgende Reihe:

1. CF_3COOH 2. H_2CrO_4 3. HJO_3 4. H_3PO_2 5. HSO_4^- 6. $HSeO_4^-$
7. H_3PO_3 8. CF_2HCOOH 9. H_3PO_4 10. H_3AsO_4 11. H_2SeO_3
12. $CClH_2COOH$ 13. CJH_2COOH 14. $HCOOH$

Trägt man die molare Extinktion des Kontinuums der Säuren gegen ihre pK_a -Werte auf, ergibt sich die Abb. 4.72. Bei einem direkten Zusammenhang von Wasserstoffbrückenakzeptorstärke der Säureanionen und der Stärke des Kontinuums sowie dem pK_a -Wert müßte man erwarten, daß eine zusammenhängende Kurve eine mit wachsendem pK_a -Wert fallende Extinktion des Kontinuums zur Folge hat. Die Abb. 4.72 läßt jedoch erkennen, daß dieser Zusammenhang nur grob erfüllt ist.

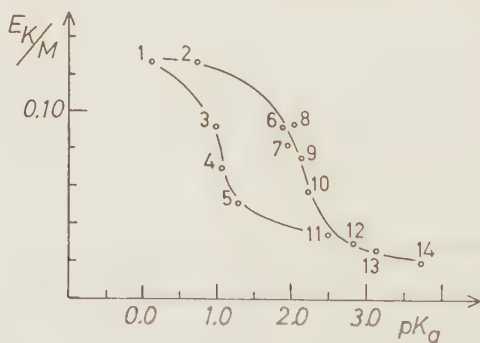


Abb. 4.72: Kontinuum 1 molarer Lösungen bei 1900 cm^{-1} von
 1. CF_3COOH , 2. H_2CrO_4 , 3. HJO_3 , 4. H_3PO_2 , 5. CF_2HCOOH ,
 6. HSO_4^- , 7. $HSeO_4^-$, 8. H_3PO_3 , 9. H_3PO_4 , 10. H_3AsO_4 , 11. H_2SeO_3
 12. $CClH_2COOH$, 13. CJH_2COOH , 14. $HCOOH$.

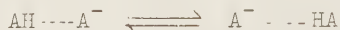
Die Sonderstellung der einbasigen Säuren HJO_3 und H_3PO_2 sowie der Karbonsäuren läßt sich auf folgende Weise beschreiben:

Die einbasigen Säuren haben eine für ihren pK_a -Wert zu geringe Extinktion des Kontinuums bzw. ihr pK_a -Wert wird zu klein angegeben. Umgekehrt zeigen die mehrbasigen Säuren sowie die negativ geladenen HSO_4^- - und HSeO_4^- -Ionen eine für ihren pK_a -Wert zu große Extinktion des Kontinuums. Dieser Effekt erklärt sich bei

1. den mehrbasigen Säuren, da mehrere Säure-Wasser-Brücken vorliegen und der Beitrag der höheren Stufen durch die Subtraktion der Absorption ihrer Sälzlösungen nur ungenügend erfaßt wird, und
2. den negativ geladenen Säuren, da diese den Wassermolekülen als stärkere Akzeptoren dienen, wodurch die polarisierbare Säure-Wasser-Brücke symmetrischer und das Kontinuum verstärkt wird.

Mit zunehmendem pK_a -Wert verschwindet das Kontinuum bei kleineren Wellenzahlen und es bleibt schließlich nur die aufgeweitete Bande der OH-Valenzschwingungen oberhalb von 1750 cm^{-1} übrig, die zum Teil in FERMI-Resonanz mit der Oberschwingung der δOH -Schwingung der Säuren steht, was zu einem Bandendublett im Bereich von 3000 bis 2400 cm^{-1} führt.

Bei den Säuren HNO_3 , HJO_3 und HSO_4^- wurde noch untersucht, ob sich in den Lösungen leicht polarisierbare Brücken zwischen Säuremolekül und Anion ausbilden:



Dazu wurde die Veränderung des Kontinuums bei Zugabe der entsprechenden Salze zu den Säuren gemessen. Sie ließ sich in allen Fällen auf die Konzentrationsänderungen und Änderungen des Dissoziationsgleichgewichts zurückführen. Das Kontinuum blieb in den Säure-Salz-Mischungen proportional zur Säurekonzentration.

Die Tatsache, daß sich offenbar keine meßbaren Konzentrationen leicht polarisierbarer Säure-Anion-Brücken bilden, läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß die Wassermoleküle bessere Akzeptoren für die Säuremoleküle sind. So wird eine Anlagerung von Anionen an die Säuremoleküle verhindert.

V. Deuterierte Säuren

Eine Konzentrationsreihe von Spektren deuterierter Säuren in D_2O wurde gemessen von $DClO_4$, D_2SO_4 , DCl , CF_3COOD , D_2CrO_4 und CF_3HCOOD .

V.1 Die Spektren

Die Abb. 5.1 - 5.6 zeigen eine Auswahl von Spektren dieser Säuren. Bei den Spektren der DCl - und D_2SO_4 -Lösungen ist zu beachten, daß sie mit einer Germaniumküvette aufgenommen wurden, die eine Schichtdicke von $12,5\mu$ (DCl) bzw. $15,3\mu$ (D_2SO_4) hatte. Dies stört jedoch die folgenden Überlegungen nicht.

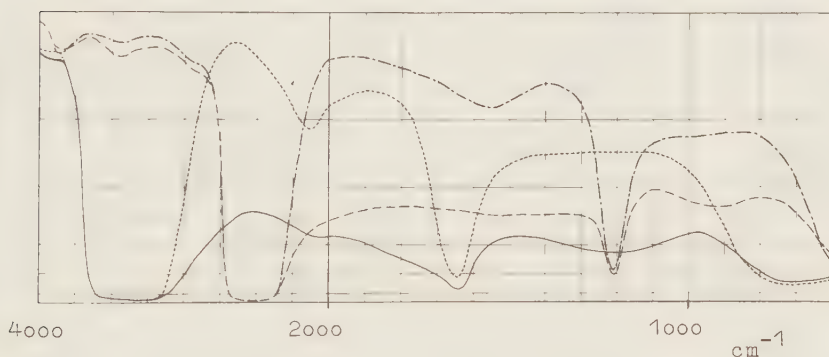


Abb. 5.1: IR-Spektren von H- und D-Lösungen der Salzsäure.
—— 3.4 M HCl ; — — 3.6 M DCl ; ····· H_2O ; — · — D_2O .

Die kontinuierliche Absorption dieser deuterierten Lösungen erstreckt sich in allen Fällen bei der OD-Valenzschwingung der Wassermoleküle um 2500 cm^{-1} beginnend bis hin zu kleineren Wellenzahlen unter 1000 cm^{-1} . Die Zuordnung der Anionbanden ist analog zu der der H-Lösungen.

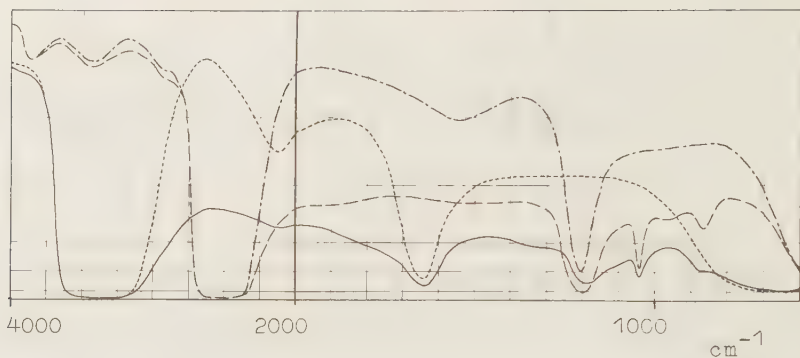


Abb. 5.2: IR-Spektren von H- und D-Lösungen der Schwefelsäure. — 1,8 M H_2SO_4 ; — — 1,7 M D_2SO_4 ; - - - H_2O ; — · — D_2O .

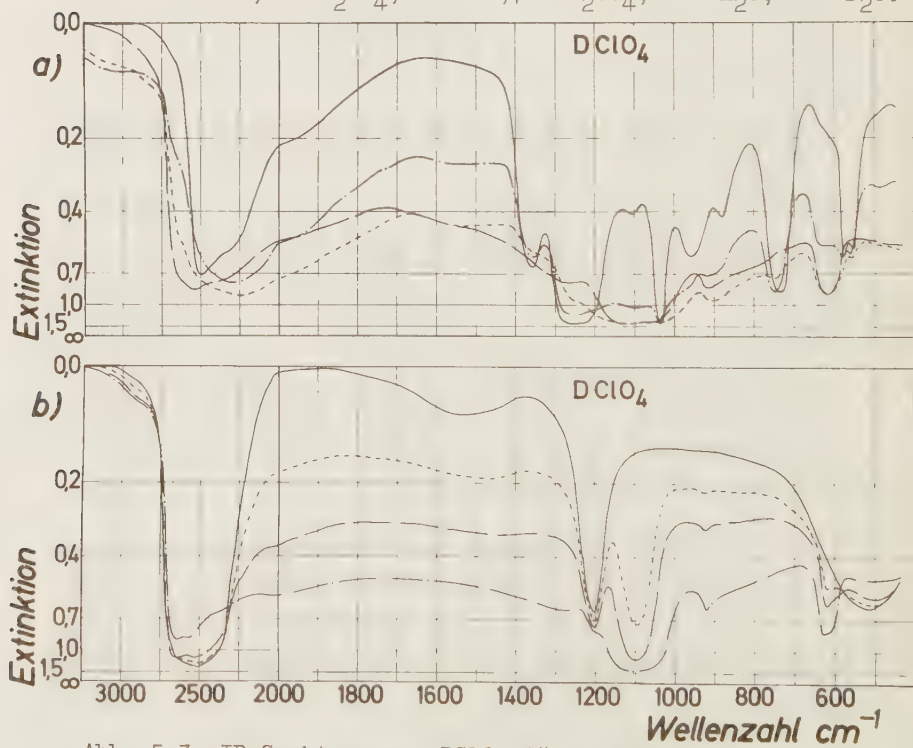


Abb. 5.3: IR-Spektren von DClO_4 -Lösungen in D_2O .

(a) — 18,2 M; — — 16,9 M; — · — 14,8 M; - - - 12,3 M;
 (b) — — 10,1 M; — 8,5 M; - - - 1,4 M; — · — D_2O .

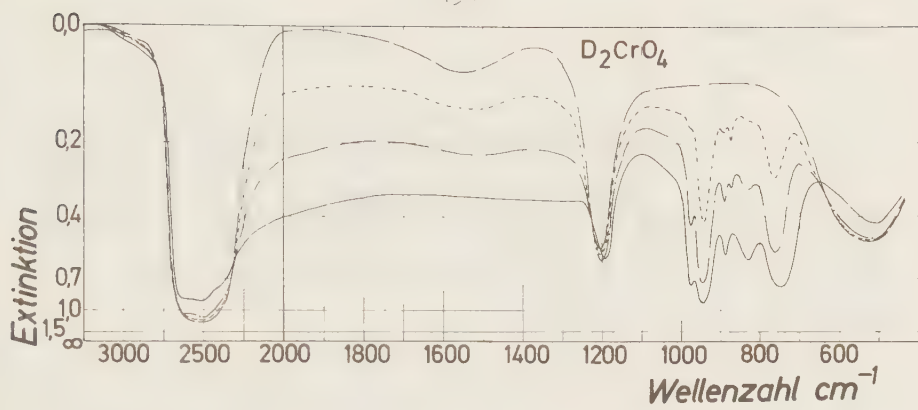


Abb. 5.4: IR-Spektren von D_2CrO_4 -Lösungen in D_2O .

— 8,3 M; ——— 3,2 M; - - - - 1,0 M; ——— D_2O .

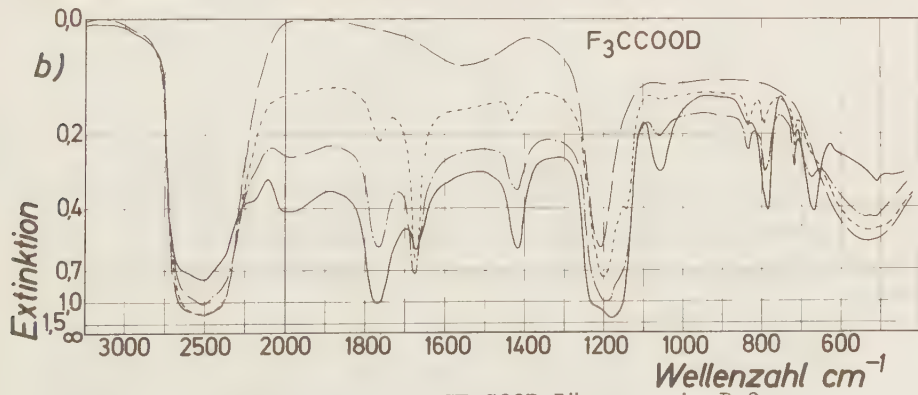
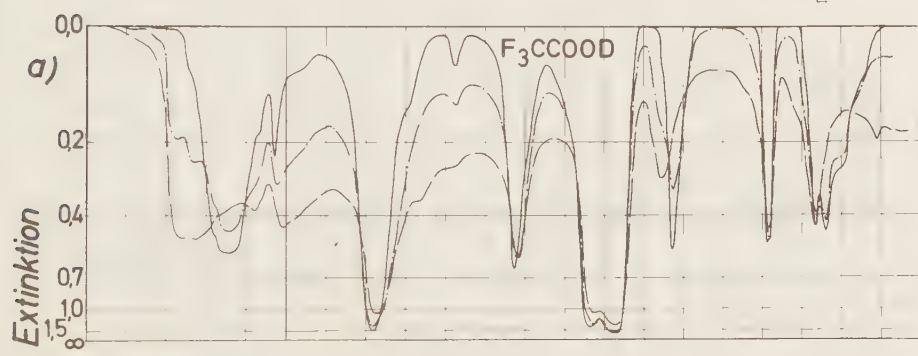


Abb. 5.5: IR-Spektren von CF_3COOD -Lösungen in D_2O .

(a) — 13,0 M; ——— 12,1 M; ——— 9,9 M;

(b) — 7,7 M; ——— 4,0 M; - - - - 1,5 M; ——— D_2O .

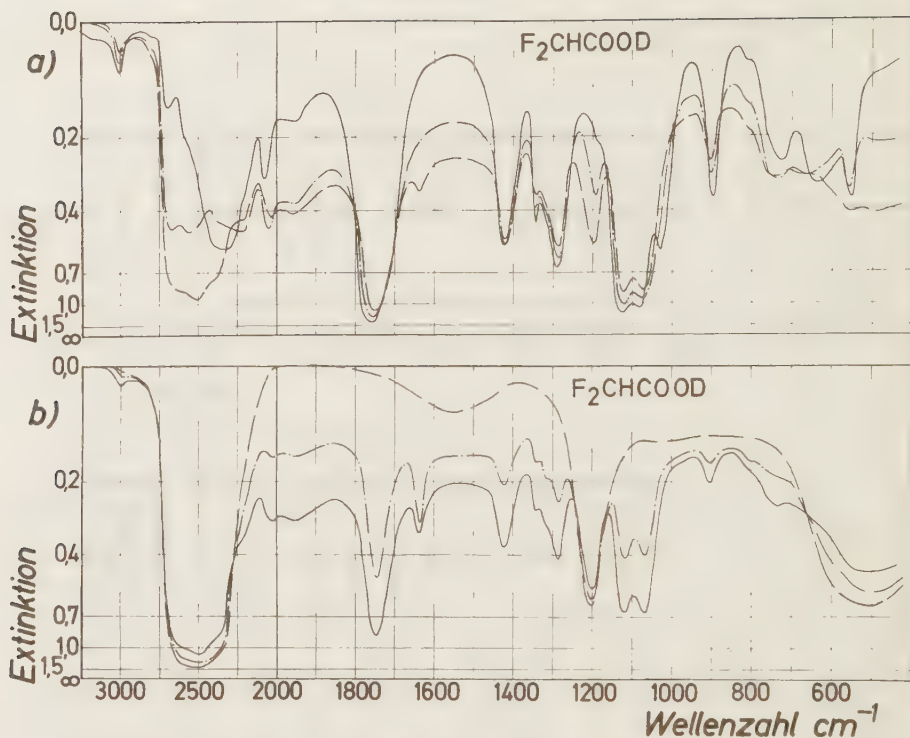


Abb. 5.6: IR-Spektren von CF_2HCOOD -Lösungen in D_2O .

(a) ——— 14,3 M; - - - 11,7 M; — · — 7,6 M;

(b) ——— 5,2 M; - - - 2,2 M; — · — D_2O .

V.2 Das Kontinuum

Die quantitative Auswertung des Kontinuums bei verschiedenen Wellenzahlen ist für diese Säuren in Abb. 5.7 in Abhängigkeit von der Molarität gezeigt. Die Stärke des Kontinuums der H-Säuren ist zum Vergleich mit eingetragen. Man sieht, daß die Stärke des Kontinuums der D-Säuren bei korrespondierenden Wellenzahlen durchweg kleiner ist (2600, 1900 und 1450 cm^{-1} bei den H-Säuren entsprechen 1900, 1400 und 1000 cm^{-1} bei den D-Säuren.).

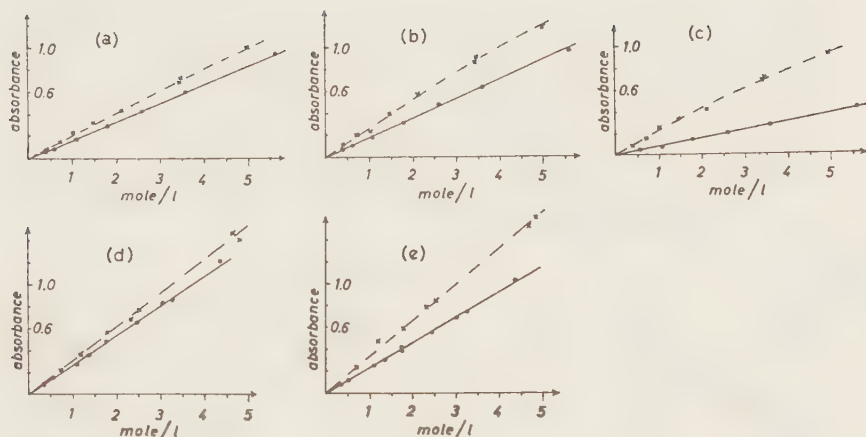


Abb. 5.7 (a) - (e): Kontinuum in Abhängigkeit der Säurekonzentration von (a) HCl (2600 cm^{-1} , *), DCl (1900 , •); (b) HCl (1900 , *), DCl (1400 , •); (c) HCl (1450 , *), DCl (1000 , •); (d) H_2SO_4 (2600 ,), D_2SO_4 (1900 , •); (e) H_2SO_4 (1900 , *), D_2SO_4 (1400 , •). Die effektive Schichtdicke betrug bei (a) - (c) $12,5\text{ }\mu$ und bei (d) und (e) $15,3\text{ }\mu$.

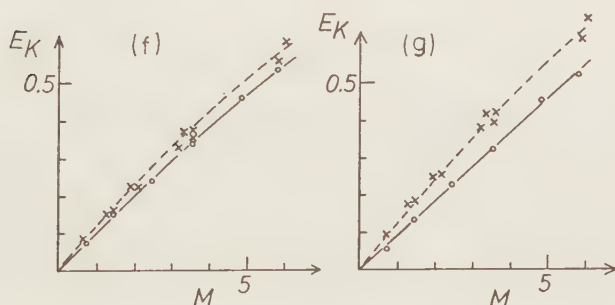


Abb. 5.6 (f) und (g): Kontinuum in Abhängigkeit der Säurekonzentration von (f) HClO_4 (2600 cm^{-1} , *), DClO_4 (1900 , •); (g) HClO_4 (1900 , *), DClO_4 (1400 , •).

Bei der Perchlorsäure, Schwefelsäure und der Salzsäure (Abb. 5.7 (a) - (g)) sind in den Lösungen des betrachteten

Konzentrationsbereiches (0 bis etwa 5 M) die in H_2O bzw. D_2O vorliegenden H_5O_2^+ - bzw. D_5O_2^+ -Gruppierungen die Ursache der kontinuierlichen Absorption. Für diese leicht polarisierbaren Brücken ergibt sich aus den Abb. 5.7 (a) - (g) das Intensitätsverhältnis der Kontinua $E_K(\text{H})/E_K(\text{D})$, das in Tab. 5.1 aufgeführt wird.

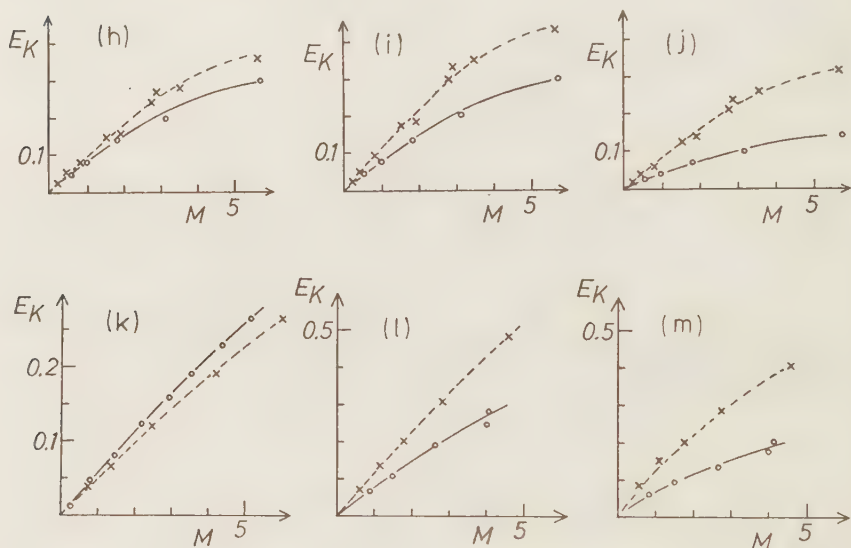


Abb. 5.7 (h) - (m): Kontinuum in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. (h) H_2CrO_4 (2600 cm^{-1} , x), D_2CrO_4 (1900 , o); (i) H_2CrO_4 (1900 , x), D_2CrO_4 (1400 , o); (j) H_2CrO_4 (1450 , x), D_2CrO_4 (1000 , o); (k) CF_2HCOOH (2600 , x), CF_2HCOOD (1900 , o); (l) CF_3COOH (1900 , x), CF_3COOD (1400 , o); (m) CF_3COOH (1450 , x), CF_3COOD (1000 , o).

Man entnimmt dieser Tabelle, daß das Intensitätsverhältnis bei kleineren Wellenzahlen wächst, d. h. das Kontinuum der D_5O_2^+ -Gruppierung ist dort besonders schwach. Bei den

Lösungen von CF_3COOX , X_2CrO_4 und CF_2HCOOX ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) sind am Kontinuum wesentlich auch die Säure-Wasser-Brücken beteiligt. Für diese Brücken zeigt sich ebenfalls (Abb. 5.7 (h) - (m), Tab. 5.1), daß bei kleineren Wellenzahlen das Kontinuum der Deuterium-Brücken besonders schwach ist.

Säure	$E_K(\text{H}, 2600)/E_K(\text{D}, 1900)$	1900/1400	1450/1000
XCl	1,19	1,40	2,5
X_2SO_4	1,10	1,49	-
XClO_4	1,10	1,30	-
X_2CrO_4	1,20	1,52	2,3
CF_3COOX	-	1,9	2,5
CF_2HCOOX	0,9	-	-
Theorie	1,0	1,54	2,48

Tab. 5.1: Das Intensitätsverhältnis des Kontinuums von 1 M Lösungen verschiedener Säuren bei korrespondierenden Wellenzahlen und das theoretische Ergebnis der Rechnungen für X_5O_2^+ -Brücken ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$).

V.3 Theoretische Berechnungen

Das analog zum H_5O_2^+ -Spektrum berechnete D_5O_2^+ -Spektrum ist in Abb. 5.8 gezeigt. Der Isotopiefaktor $E_K(\text{H})/E_K(\text{D})$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl zeigt einen starken Anstieg mit kleiner werdender Wellenzahl. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist gut (Tab. 5.1). Sie ist allerdings stark abhängig von der Wahl der O-O-Abstandsverteilung, die den Rechnungen zugrunde gelegt werden. Es waren dies hier die drei Abstände 2,55 Å, 2,60 Å und 2,65 Å mit den Gewichten 1:2:1.

Als Ursache für den mit kleineren Wellenzahlen wachsen-

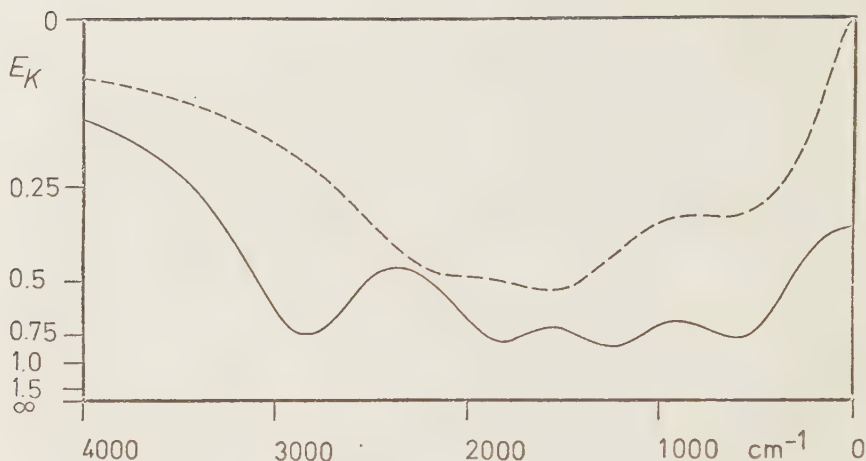


Abb. 5.8: Berechnetes H_5O_2^+ - (—) und D_5O_2^+ -Spektrum (---). 10μ Schichtdicke und 10 M X_5O_2^+ -Konzentration ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$).

den Isotopiefaktor zeigte sich bei den Rechnungen, daß ausschlaggebend die unterschiedliche Polarisierbarkeit der H- und D-Brücken ist (Abb. 5.9). Bei kleinen Feldern ist die Polarisierbarkeit der D-Brücken für alle O-O-Abstände viel größer als die der H-Brücken, da die Tunnelaufspaltung der untersten Energieniveaus der Brücke geringer ist und deshalb schon bei kleineren äußeren Feldern eine unsymmetrische Ladungsverteilung auftritt. Die D-Brücke ist bei schwachem Feld also stärker polarisiert als die H-Brücke (6o).

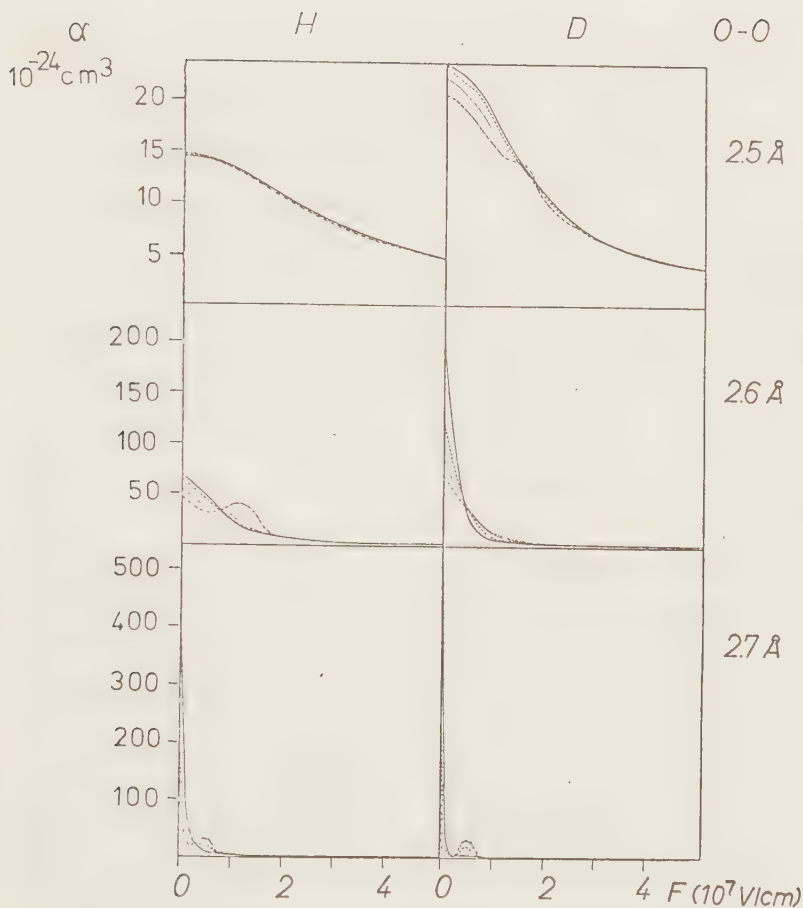


Abb. 5.9: Polarisierbarkeit α der H_5O_2^+ - und der D_5O_2^+ -
Brücken für verschiedene Felder F und O-O-Abstände.

VI. Zusammenfassung

VI.1 Die verschiedenen Brücken und ihre Potentiale

In den verschiedenen Säurelösungen konnten drei Typen polarisierbarer Brücken für die kontinuierliche Absorption im Infrarotspektrum verantwortlich gemacht werden. Ihre Eigenschaften sind bestimmt durch das Potential des Protons in der polarisierbaren Brücke. Die drei Typen sind einmal solche zwischen Säuremolekülen $AH \cdots AH$, weiter solche zwischen Wassermolekülen $H_2OH^+OH_2$ und schließlich solche zwischen Säure- und Wassermolekülen $AH \cdots OH_2$

VI.1.1 Säure-Säure-Brücken

Beispiele für polarisierbare Säure-Säure-Brücken wurden in H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 und in schwächerem Ausmaß auch in H_2SO_4 und H_2SeO_4 gefunden. In allen Fällen dient die $O=X$ -Gruppe der Säure als Akzeptor für die OH -Gruppe eines benachbarten Säuremoleküls. Das Potential des Brückenprotons hat in allen Fällen seine tiefere Mulde auf der Seite der OH -Gruppe; eine Eigendissoziation mit spektroskopisch nachweisbarem Gewicht lag unter der Meßgenauigkeit. Die Stärke der Extinktion dieser Brücken hat gezeigt, daß die Akzeptorstärke der $O=X$ -Gruppe in H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 und H_3AsO_4 weit stärker ist als in H_2SO_4 und H_2SeO_4 .

VI.1.2 $H_5O_2^+$ -Brücken

Beispiele für leicht polarisierbare Brücken in $H_5O_2^+$ wurden in allen genügend Wasser enthaltenden Lösungen vollständig dissoziierter Säuren gefunden. Die vergleichsweise

hohe molare Extinktion dieser Brücken ist durch die im Mittel symmetrische Form des Brückenpotentials verursacht.

Die kontinuierliche Absorption dieser Brücken wird beeinflusst durch

1. die Stärke der an die äußeren OH-Gruppen angreifenden Akzeptoren und die damit verbundene Aufweitung des Brückenpotentials und des O-O-Abstandes und
2. die Störung der Symmetrie des Potentials durch die Wechselwirkung der Brücken mit ihrer Umgebung.

Zu 1.:

Finden die H_5O_2^+ -Brücken in den Lösungen mit zwei Mol H_2O pro Mol Protonen nur schwache Akzeptoren vor wie z. B. ClO_4^- -Ionen, so ist die molare Extinktion der Brücke relativ klein. Sie steigt mit zunehmender Akzeptorstärke der Anionen an in der Reihenfolge ClO_4^- , CF_3SO_3^- , HSO_4^- , HSeO_4^- und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$. Die Akzeptorstärke des Benzolsulfonsäureanions ist dabei schon vergleichbar mit derjenigen von O-Atomen in Wassermolekülen, die ebenfalls bei Anlagerung an die H_5O_2^+ -Brücken deren molare Extinktion erhöhen.

Zu 2.:

Mit zunehmender Verdünnung von H_5O_2^+ -haltigen Säurelösungen steigt die molare Extinktion der an Wasser gebundenen H_5O_2^+ -Brücken weiter an. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich die Brücken in einer zunehmend symmetrischeren Umgebung befinden; denn bei kleinerer mittlerer Wechselwirkung hat die Brücke eine größere molare Extinktion.

VI.1.3 Säure-Wasser-Brücken

Beispiele für Säure-Wasser-Brücken finden sich einmal in der stark konzentrierten Lösungen vollständig dissoziierender Säuren, in denen weniger als ein oder genau ein H_2O -Molekül pro Säuremolekül anwesend ist, und weiter in allen Lösungen unvollständig oder praktisch überhaupt nicht dissoziierender Säuren.



Im ersten Fall ist das Proton überwiegend auf der Seite des Wassermoleküls, d. h. die Grenzstruktur II der Brücke überwiegt, und das Potential des Brückenprotons hat auf der Seite des Wassers seine tiefere Mulde. Im Fall der unvollständig oder praktisch überhaupt nicht dissoziierenden Säuren überwiegt dagegen die Grenzstruktur I und die tiefere Mulde des Potentials ist auf der Seite des Säuremoleküls. In diesem Zusammenhang ist es beachtlich, daß in einem sehr großen pK_a -Bereich (-7 bis +2) die Säure-Wasser-Brücken polarisierbar sind.

VI.2 Die Wasserbanden

Neben der kontinuierlichen Absorption sind in den IR-Spektren der Säurelösungen noch charakteristische Veränderungen der Wasserbanden untersucht worden. Es handelt sich dabei einmal um Wassermoleküle, die selbst an der Brücke beteiligt sind, also um Wassermoleküle in den H_5O_2^+ - und in den Säure-Wasser-Brücken, und zum anderen um solche, die

nach vollständiger Ausbildung dieser Brücken noch zusätzlich in der Lösung vorliegen und an die obigen Brücken gebunden sind.

VI.2.1 Wassermoleküle im H_5O_2^+

Beispiele für Lösungen, in denen die Wassermoleküle im Mittel in den Gruppen H_5O_2^+ vorliegen, sind die von HClO_4 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, in denen 2 Mol Wasser pro Mol Säure anwesend sind. In ihnen liegen überwiegend H_5O_2^+ -Brücken vor und zum Teil sicher noch Säure-Wasser-Brücken. Charakteristisch für in dieser Weise gebundene Wassermoleküle ist eine breite Deformationsschwingungsbande um 1700 cm^{-1} , die bei allen vollständig dissoziierenden Säuren auftaucht. Der Haupteinfluß auf diese Bande kommt außer von den Anionen von den Protonen her, die die Donorstärke der Wassermoleküle verändern.

VI.2.2 Wassermoleküle in Säure-Wasser-Gruppen

Dies wird auch deutlich aus dem Einfluß, den das Proton auf die Wasserbanden in Säure-Wasser-Gruppen nimmt, wenn diese überwiegend in der Grenzstruktur II vorliegen. Beispiele hierfür sind ebenfalls die Lösungen von HClO_4 und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, in denen ein oder weniger als ein Mol Wasser pro Mol Säure vorliegt. Die Wassermoleküle in diesen Lösungen sind überwiegend an die Anionen der Säure gebunden. Dabei werden die Akzeptoreigenschaften des Anions von HClO_4 über $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ bis zur Benzolsulfonsäure zunehmend stärker. Der Einfluß des Protons auf die Wasserbanden ist daher in der HClO_4 -Lösung am stärksten: sie zeigen H_3O^+ -Charakter.

Selbst bei den extrem schwachen Akzeptoren ClO_4^- wurde in den Spektren dieser Lösungen die zu erwartende Deformationsbande des H_3O^+ -Ions nicht gefunden. Sie wird in Kristallen um 1200 cm^{-1} beobachtet und sollte in deuterierten Lösungen um 900 cm^{-1} zu sehen sein. Das Fehlen dieser Bande deutet darauf hin, daß in diesen Lösungen kein eigenständiges H_3O^+ -Ion vorliegt, sondern - wie in H_5O_2^+ -haltigen Lösungen - ein durch das am O-Atom des Wassers gebundene Proton stark beeinflusstes Wassermolekül.

Befinden sich die Säure-Wasser-Brücken überwiegend in der Grenzstruktur I, so sind die Banden der Wassermoleküle stark abhängig von den Akzeptoreigenschaften der in diesen Lösungen vorliegenden undissoziierten Säuremoleküle. Beispiele für relativ schwache Akzeptoren sind in diesem Fall HNO_3 und CF_3COOH . In den Lösungen dieser Säuren finden die Wassermoleküle bei Konzentrationen von weniger als einem Mol Wasser pro Mol Säure nur schwache Akzeptorstellen vor. Die Wasserbanden zeigen dann die charakteristischen Eigenschaften schwach gebundener Wassermoleküle: die OH-Valenzschwingung liegt bei relativ hohen (um 3600 cm^{-1}) und die Scherenschwingung bei relativ niedrigen Wellenzahlen (um 1620 cm^{-1}).

Bei relativ starken Akzeptoren - wie H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 und H_3AsO_4 - sind die Banden der nunmehr stark an das Netzwerk gebundenen Wassermoleküle durch diese Bindung und mögliche Kopplungen stark verändert: es zeigen sich schwach gebundene OH-Gruppen nur, wenn die Gesamtzahl der Säure- und Wasser-OH-Gruppen die Zahl der Akzeptorstellen überwiegt. Die Scherenschwingungsbande ist durch die Bindung und Kopp-

lung sehr stark verbreitert und geht praktisch im Kontinuum auf.

VI.2.3 Nicht an Brücken beteiligte Wassermoleküle

Neben den an polarisierbaren Brücken beteiligten Wassermolekülen liegen in Lösungen, die mehr als zwei Mol Wasser pro Mol Säure enthalten, bei den vollständig dissoziierenden Säuren noch weitere Wassermoleküle vor. Sie dienen mit ihren O-Atomen als Akzeptoren für die OH-Gruppen von Säure-Wasser- oder H_5O_2^+ -Brücken. Ihre OH-Gruppen finden als Akzeptoren im Wesentlichen nur Anionen oder undissoziierte Säuremoleküle. Die Banden dieser Wassermoleküle werden nicht mehr durch ein an das O-Atom gebundenes Proton beeinflusst, sondern nur noch durch die Akzeptoreigenschaften der Umgebung. Ein Beispiel für ein Anion, das ein sehr schwacher Akzeptor ist, ist das AuCl_4^- -Ion. Die neben den in H_5O_2^+ -Brücken anwesenden H_2O -Moleküle zeigen durch ihre Bandenlage ihre schwache Bindung an die Umgebung: ihre OH-Valenzschwingung liegt bei 3580 cm^{-1} und ihre Scherenschwingung bei 1620 cm^{-1} . Ein Beispiel für ein Anion mit größerer Akzeptorstärke ist das HSeO_4^- -Ion. Die Wasserbanden haben in diesen Lösungen praktisch die Lage der Banden des reinen Wassers.

VI.3 Die Deuterierung

Der Vergleich der kontinuierlichen Extinktion von polarisierbaren H- und D-Brücken ist ein Weg, um die Gültigkeit

der Rechnungen mit Hilfe des H_5O_2^+ -Modells und den übrigen zugrundeliegenden Annahmen zu überprüfen. In den Rechnungen wurde nur die Masse des Brückenprotons verändert; die SCF-Potentiale wurden beibehalten. Der wellenzahlabhängige Gang des H/D-Verhältnisses der Extinktion des Kontinuums zeigt gute Übereinstimmung von Meßwerten und Rechenergebnissen.

Literaturverzeichnis

1. R. Suhrmann, F. Breyer, Z. physik. Chem. (Leipzig)
B 23, 193(1933)
2. Th. Ackermann, Z. phys. Chem (Frankfurt) 27, 253 (1961)
41, 113 (1964)
3. M. Falk, P. A. Giguère, Can. J. Chem., 35, 1195 (1957)
4. G. Zundel, H. Metzger, Z. phys. Chem. (Frankfurt)
58, 225 (1968)
5. G. Zundel, J. Mühlinghaus, Z. Naturforschg. 26 b, 546 (1971)
6. R. Lindemann, G. Zundel, JCS Farad. II, 68, 979 (1972)
7. E. Brzezinski, G. Zundel, Chem. Phys. Letters, 44, 521 (1976)
8. D. Schiöberg, G. Zundel, JCS Farad. II, 69, 771 (1973)
9. D. Schiöberg, G. Zundel, Z. phys. Chem. (Frankfurt)
102, 169 (1976)
10. Gerätebeschreibung der Firma Perkin-Elmer zum Gitter-
spektrophotometer Modell 325
11. J. P. Hawranek, P. Neeklakantan, R. P. Young, R. N. Jones
Spectrochim. Acta 32 A, 75 (1976)
12. I. Kampschulte-Scheuing, Dissertation München 1969
13. R. N. Jones et al., Nat. Res. Counc. Can., Bull. No. 11,
12 (1968), 13(1969)
14. B. G. M. Vandeginste, L. DeGalan, Anal. Chem. 47, 2124 (1975)
15. M. Volmer, Ann. Chem. 440, 200 (1924)
16. J. M. Williams in "The Hydrogen Bond", P. Schuster, G. Zundel
and C. Sandorfy eds., Kap. 14
North-Holland, Amsterdam (1976)
17. J.-O. Lundgren, I. Olovson, ibid. , Kap. 10
18. D.E. O'Reilly, E. M. Peterson, C. E. Scheie, J. M. Williams
J. Chem. Phys. 55, 5629 (1971)
19. M. Eigen, Angew. Chem. 75, 489 (1963)
20. K. Schwabe, Electrochim. Acta 12, 67 (1967)
21. N. K. Roberts, J. Phys. Chem. 80, 1117 (1976)
22. D. Schiöberg, G. Zundel, Can. J. Chem. 54, 2193 (1976)
23. E. G. Weidemann, G. Zundel, Z. Naturforsch. 25 a, 627 (1970)
24. W. P. Kraemer, G.H.F. Diercksen, Chem. Phys. Letters
5, 463 (1970)

25. A. H. Narten in "Structure of Water and Aqueous Solutions,
W. Luck ed. , Kap. V.1, S. 357,
Verlag Chemie 1974
26. R. Jaroschek, E.G. Weidemann, H. Pfeiffer, G. Zundel
J. Am. Chem. Soc. 94, 2387 (1972)
27. A. Hayd, Dissertation München 1975
28. E.G. Weidemann, G. Zundel, Z. Naturforsch. 28 a, 236 (1973)
29. D. Schiöberg, G. Zundel, Chem. Phys. Letters 38, 334 (1976)
30. G. Zundel in "The Hydrogen Bond", P. Schuster et al. eds.,
Kap. 15, North-Holland, Amsterdam 1976
31. R. P. Bell, "The Proton in Chemistry" ch. 3, 2 nd. ed.
Chapman Hall, London 1973
32. D. Schiöberg, Dissertation München 1975
33. A. I. Karelin, Z.I. Grigorovich, V. A. Rosolovskii
Spectrochim. Acta 31 A, 765 (1975)
34. R. W. Duerst, J. Chem. Phys. 48, 2275 (1968)
35. R. Lindemann, G. Zundel, JCS Farad. Trans. II 73, 788 (1976)
36. H. Bürger, K. Burczyk, A. Blaschette, Monatshefte Chemie
101, 102 (1970)
37. K. Stopperka, Z. anorg. u. allg. Chem. 344, 263 (1966)
38. H. Siebert, "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in
der anorganischen Chemie", Springer, Berlin
1966
39. T. F. Young, L. F. Meranville, H. M. Smith in "The Struc-
ture of Electrolytic Solutions" W. Hamer ed.
Wiley, New York 1959
40. R. Paetzold, H. Amoulong, Z. anorg. u. allg. Chem.,
317, 288 (1962)
41. D. J. Lockwood, JCS Farad. Trans. II 71, 1440 (1975)
42. I. Kampschulte-Scheuing, G. Zundel, J. Phys. Chem.
74, 2363 (1970)
43. Gmelin, Handbuch der anorg. Chem., Pt-Band 68 (C), S. 82 f.
und S. 97, 8. Aufl. (1940); Au-Band 62 (3)
S. 701, 8. Aufl., Verlag Chemie 1954
44. D. Schiöberg, W. Luck, Spectroscopy Letters 10, 613 (1977)
und private Mitteilung
45. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z. 24, 185 (1923)

46. G. Kortüm, "Lehrbuch der Elektrochemie", 4. Aufl.,
Kap VII.3, Verlag Chemie 1966
47. K. N. Bascombe, R. P. Bell, J. Chem. Soc. 1096 (1959)
48. H. R. Clarke, L. A. Woodward, Trans. Farad. Soc. 62, 2226
(1966)
49. A. K. Covington, J. G. Freeman, T. H. Lilley,
J. Phys. Chem. 74, 3773 (1970)
50. H. Chen, D. E. Irish, J. Phys. Chem. 75, 2672 (1971)
51. D. J. Turner, "The Dissociation of the Bisulfate Ion at
Moderate Concentrations", Vortrag auf dem
International Symposium on "The Structure
of Water and Aqueous Solutions", Marburg '73
52. R. Paetzold, H. Amoulong, Z. anorg. u. allg. Chem.
317, 166 (1962)
53. D. Schiöberg, K. P. Hofmann, G. Zundel, Z. Phys. Chem.
(Frankfurt) 90, 181 (1974)
54. A. C. Chapman, L. E. Thirlwell, Spectrochim. Acta 20, 937
(1964)
55. R. W. Lovejoy, E. L. Wagner, J. Phys. Chem. 68, 544 (1964)
56. D. Hadži, S. Bratos in "The Hydrogen Bond", P. Schuster
et al. eds., Kap. 12, North-Holland,
Amsterdam 1976
57. A. Simon, R. Paetzold, Z. anorg. u. allg. Chem.
301, 246 (1959)
58. E. Spinner, J. Chem. Soc. 812, 4217 (1964)
59. J. Dechant, "Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an
Polymeren", Akademie Verlag, Berlin 1972
60. R. Janoschek, A. Hayd, E. G. Weidemann, M. Leuchs,
G. Zundel, JCS Farad. Trans. II, in Vorbe-
reitung

Lebenslauf

Name: Martin Leuchs

Geburtsdatum: 2. 8. 1946

Geburtsort: München

Staatsangehörigkeit: deutsch

Eltern: Dr. Ottmar Leuchs, Dipl.-Chemiker, und
Frau Elisabeth, geb. Hofer

Familienstand: ledig

Schulbildung: 1953 - 1957 Volksschule in Köln und
Hannover
1957 - 1966 Gymnasium in Hannover, math.-
naturwiss. Zweig

Hochschule: 1966 - 1968 Physikstudium in Hannover (TU)
1968 - 1969 Studium an der University of
Kansas, Lawrence, Kansas, USA (Fulbright-
Stipendium)
1969 -1973 Physikstudium an der LMU München
1973 Diplom (theoret. Physik, Lehrstuhl Prof.
Bross)
1974 - 1977 Anfertigung der Dissertation am
Physikalisch-Chemischen Institut bei Prof.
Zundel

